

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Simulación numérica de sistemas de polímeros en fase
condensada**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Antonio López Rodríguez

Madrid, 2015

T 544
L O P

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Física I

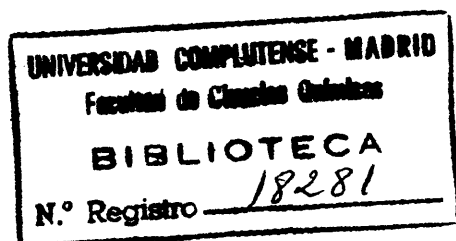
BIBLIOTECA UCM



5302454987

X - 53 - 053870 - 8

**SIMULACION NUMERICA DE SISTEMAS
DE POLIMEROS EN FASE CONDENSADA**



Antonio López Rodríguez

Madrid, 1992

Colección Tesis Doctorales. N.º 323/92

© Antonio López Rodríguez

Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía.
Escuela de Estomatología. Ciudad Universitaria.
Madrid, 1992.
Ricoh 3700
Depósito Legal: M-37228-1992

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA I

SIMULACION NUMERICA DE SISTEMAS DE POLIMEROS
EN FASE CONDENSADA

ANTONIO LOPEZ RODRIGUEZ

Director: Dr. Juan J. Freire Gómez
Profesor Titular de Química Física.

MADRID, 1991

A Cristina.

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Física I de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del Dr. Juan J. Freire Gómez, a quien deseo expresar mi más sincero agradecimiento por su colaboración y estímulo durante estos años.

También me gustaría agradecer a las personas integrantes de este Departamento por todas las facilidades que me han dispensado.

A los Dres. Kurt Binder y Hans-Peter Wittmann con los que tanto he aprendido y a los que tanto debo.

Al Dr. Arturo Horta Zubiaga por su inestimable ayuda en la interpretación de los resultados de dispersión de luz.

A mis compañeros del Laboratorio y amigos, Ana M. Rubio Caparrós y Antonio Rey Cayo que tanto me han animado y comprendido a lo largo de estos años.

A Carlos Vega de las Heras por la gran amistad que compartimos y que va afianzándose cada día más.

Al resto de mis compañeros de Doctorado del Departamento que de una u otra forma han contribuido en la realización de esta Memoria. Con ellos he compartido esos gratos momentos que representan los Concilios.

No puedo olvidar el apoyo incondicional y la confianza plena que continuamente me ha sabido demostrar mi gran familia. Sin Cristina ninguna de estas líneas podría haber sido escrita.

Por último, agradezco al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión de una beca correspondiente al Plan de Formación del Personal Investigador, así como a la Dirección General de Investigación Científica y Técnica por su ayuda PB89-0093.

INDICE.

I

1.- Introducción.....	1
2.- Métodos de Simulación de Polímeros.....	9
2.1.- Objetivo de la Simulación.....	10
2.2.- El Método de Monte Carlo.....	11
2.2.1.- El Algoritmo de Metropolis.....	13
2.2.2.- El Método de Monte Carlo Dinámico.....	18
2.3.- Simulación de Polímeros.....	19
2.3.1.- Modelo de Cadena Flexible.....	20
2.3.2.- Modelo de Red. Algoritmos.....	23
3.- Cálculo de Propiedades de Polímeros Flexibles.....	35
3.1.- Dimensiones.....	36
3.1.1.- Distancia Extremo-Extremo.....	36
3.1.2.- Función de Distribución del Vector Distancia Extremo- Extremo.....	38
3.1.3.- Radio de Giro.....	40
3.2.- Difusión. Teoría de Kirkwood-Riseman.....	41
3.3.- Dispersión Estática de Luz.....	46
3.3.1.- Factor de Forma.....	49
3.3.2.- Factor de Dispersión Colectivo.....	50
3.3.3.- Diagrama de Zimm.....	52
3.4.- Separación de Fases en Sistemas Polímero-Disolvente. Relación con la Técnica de Dispersión de Luz.....	54

II

3.5.- Propiedades Dinámicas.....	62
3.5.1.- Funciones de Correlación Temporal.....	63
3.5.2.- Modelo de Rouse para una Cadena.....	65
3.5.3.- Modelo de Reptación para Sistemas No Diluidos.....	73
3.5.4.- Dispersión Dinámica de Luz.....	78
4.- Desarrollo Práctico del Método de Cálculo.....	84
4.1.- Modelo de Cadena Flexible Empleado en la Simulación.....	85
4.1.1.- Movimientos de Cadena en una Simulación de Equilibrio..	86
4.1.2.- Movimientos de Cadena en una Simulación Dinámica.....	88
4.2.- Generación de la Configuración Inicial y su Equilibrado.....	91
4.3.- Periodicidad.....	95
4.4.- Estudio de una Simulación de Equilibrio.....	97
4.4.1.- Cálculo de Propiedades.....	101
4.5.- Estudio de una Simulación Dinámica.....	107
4.5.1.- Cálculo de Propiedades.....	109
5.- Propiedades Conformationales de Equilibrio.....	119
5.1.- Resultados de Dimensiones.....	120
5.2.- Resultados de la Función de Distribución del Vector Distancia	
Extremo-Extremo.....	125
5.3.- Resultados del Coeficiente de Difusión Traslacional.....	130
5.4.- Resultados del Factor de Forma de una Cadena.....	133
6.- Dispersión de Luz por Sistemas No Diluidos Polímero-Disolvente.	
Separación de Fases.....	136
6.1.- Dispersión de Luz por Sistemas Polímero-Disolvente.....	137
6.1.1.- Aplicación a la Obtención del Diagrama de Zimm.....	139
6.2.- Obtención de la Curva Espinodal y Comparación con la Teoría	
de Campo Medio.....	148

III

7.- Propiedades Dinámicas.....	165
7.1.- Resultados Dinámicos del Coeficiente de Difusión Traslacional.....	167
7.2.- Resultados del Tiempo de Relajación del Vector Distancia Extremo-Extremo.....	169
7.3.- Resultados de los Tiempos de Relajación de las Coordenadas Normales.....	172
7.4.- Resultados del Factor de Forma Dinámico de la Dispersión de Luz.....	178
8.- Orden Orientacional de Polímeros en Dos Dimensiones.....	190
8.1.- Introducción.....	191
8.2.- El Método del Enlace Fluctuante.....	193
8.2.1.- Modelo Original.....	193
8.2.2.- Modelo de Enlace Fluctuante con Energía Dependiente de la Longitud de Enlace.....	195
8.2.3.- Modelo de Enlace Fluctuante con Energía Dependiente del Angulo de Enlace.....	197
8.3.- Extensión de la Teoría de Flory al Modelo del Enlace Fluctuante con Energía Dependiente del Angulo de Enlace.....	198
8.4.- Detalles de la Simulación.....	204
8.5.- Análisis y Discusión de Resultados.....	206
9.- Resumen y Conclusiones.....	226
10.- Bibliografía.....	231

1. INTRODUCCION.

El descubrimiento y síntesis de sustancias químicas de alto peso molecular compuestas por un gran número de unidades repetitivas (polímeros) ha constituido uno de los avances más significativos de la Química en el presente siglo, tanto por sus inmensas aplicaciones prácticas, como también por sus especiales características, que han supuesto retos muy importantes en diversos campos. Desde el primer momento, uno de los problemas que acaparó mayor interés fue el comportamiento de los polímeros en disolución. Este interés se explica por varias razones. En primer lugar, el desarrollo inmediato de técnicas de caracterización fisicoquímica para disoluciones poliméricas (osmometría, viscosimetría, dispersión de luz, etc.). Por otra parte, moléculas como el ADN, las proteínas y otros biopolímeros de importancia capital, se encuentran de forma natural en medio acuoso. Es también de destacar que gran parte de los procesos de preparación, separación, purificación, etc. de polímeros de interés industrial tienen lugar en presencia de disolventes.

Desde un punto de vista microscópico, una de las características más importantes de los polímeros en disolución es su flexibilidad, es decir, la propiedad de adoptar distintas conformaciones en el espacio, caracterizadas por diferentes valores de los ángulos de rotación interna, que definen la posición de unos grupos repetitivos respecto a otros a lo largo de la cadena polimérica. La mayoría de los polímeros disueltos se comportan como total o al menos parcialmente flexibles.

Las primeras descripciones de sistemas poliméricos en disolución se realizaron adoptando modelos en los que la cadena de polímero se encuentra ocupando varias posiciones vecinas dentro de una red. Los modelos de red eran también utilizados por entonces en el estudio del estado líquido. Sin embargo, mientras que este último desarrollo fue pronto abandonado por no corresponder adecuadamente a los sistemas reales, el uso de modelos de

red ha seguido siendo de particular utilidad para sistemas poliméricos flexibles hasta nuestros días, debido a que su descripción de la flexibilidad es totalmente consistente con la de un polímero real en el límite de peso molecular alto (muchas unidades en la cadena).

La teoría de polímeros en disolución fue abordada de una manera global por primera vez por Flory¹, utilizando un modelo de red y la aproximación de campo medio, en la que las interacciones entre unidades poliméricas se describen de forma promediada. Pese a su simplicidad este tipo de descripción ha permitido obtener una buena parte de las características fundamentales de los sistemas polímero-disolvente. Por ejemplo, la variación del tamaño de una molécula de polímero con el peso molecular o la temperatura, es descrita bastante satisfactoriamente. También se predicen de manera adecuada características más globales de los sistemas, como la variación de la temperatura crítica de una disolución con el peso molecular del polímero disuelto.

Mucho más recientemente se han estudiado los sistemas poliméricos desde un enfoque muy distinto, pero en el que también subyacen los modelos de red. En efecto, la observación de un completo paralelismo entre estos modelos y los empleados para la descripción de fenómenos críticos en ferromagnetismo², ha llevado a la aplicación a los sistemas poliméricos de las técnicas de escala y de renormalización³ desarrolladas para dicho fenómeno. De esta manera, se ha demostrado que el carácter universal de los fenómenos críticos (no dependientes de la naturaleza de las sustancias en las que se observan más que a través de constantes de proporcionalidad) puede aplicarse también a los polímeros. El uso de las mencionadas técnicas teóricas ha permitido un considerable avance en el desarrollo de la teoría de disoluciones poliméricas, lográndose justificar los resultados predichos por la teoría de campo medio, en unos casos, y dar por primera vez una buena descripción para comportamientos en los que las aproximaciones de campo medio no eran adecuadas.

Por otra parte, es también de destacar la importancia creciente que han ido alcanzando los métodos numéricos de simulación en ordenador⁴. Estos métodos permiten obtener resultados de numerosas propiedades, sin más limitaciones que el modelo físico en el que se basan y los errores estadísticos inherentes al cálculo. De esta manera, es posible estimar la influencia de las aproximaciones utilizadas en las teorías sobre las predicciones de estas propiedades. En otros casos, en los que no existe teoría debido a la complejidad del problema, las simulaciones pueden constituir el único método de predicción.

Los modelos de simulación empleados en sistemas poliméricos pueden ser de red o bien las posiciones de las unidades pueden definirse en el espacio continuo. Sin embargo, los métodos de red son bastante más eficientes desde el punto de vista del cálculo numérico, al poderse detectar muy fácilmente la presencia de unidades próximas espacialmente a una dada, facilitándose enormemente el cálculo de interacciones. Por otra parte, estos modelos son consistentes con buena parte de los planteamientos teóricos, que también se basan, de acuerdo a lo explicado, en modelos de red.

En una parte apreciable de los modelos de red para simulación se impone la condición de que sólo pueda existir una unidad de polímero en cada punto de red. Esta situación es coherente con el denominado efecto de volumen excluido¹, en el que dos unidades reales de polímero no pueden encontrarse muy próximas al existir repulsión entre ellas. Los sistemas reales que representan estos modelos corresponden a polímeros en buenos disolventes, en los que el balance final entrópico y energético de interacciones polímero-disolvente es más favorable que el de las interacciones polímero-polímero, que tratan de ser evitadas. Sin embargo, cuando el disolvente no es tan bueno, las interacciones polímero-polímero pueden ser capaces de compensar o ser más favorables que las polímero-disolvente. Con el fin de poder representar esta situación, algunos modelos en red incorpo-

ran un potencial atractivo cada vez que dos unidades no consecutivas de polímero se encuentran en posiciones vecinas de la red⁶. Esta condición y la de no ocupación múltiple permiten, mediante variaciones del valor del parámetro que da cuenta de las interacciones atractivas, representar los diversos tipos de sistemas polímero-disolvente, o bien la evolución de un sistema determinado al variar la temperatura (que influye en el peso de las interacciones atractivas a través de las correspondientes exponenciales de Boltzmann).

Hasta el presente se han utilizado simulaciones numéricas para estudiar propiedades de una cadena (dimensiones medias, principalmente), o bien aislada (disolución diluida) en función de la calidad del disolvente y del número de unidades⁶, o bien para sistemas con distintos valores de la concentración⁷ también en función del número de unidades, pero únicamente en condiciones de buen disolvente. Además, se ha estudiado el fenómeno de la separación de fases en el caso de mezclas de dos polímeros distintos⁸. Por razones técnicas, la obtención del diagrama de fase para estos sistemas, aparentemente más complejos, es más sencilla que para sistemas polímero-disolvente. También se han realizado simulaciones de la dinámica de sistemas diluidos y más concentrados en condiciones de buen disolvente para el estudio del coeficiente de difusión traslacional y de los movimientos internos de la cadena⁹.

En el presente trabajo se ha utilizado un modelo de red con las condiciones de no múltiple ocupación y potencial atractivo entre eslabones en posiciones vecinas para obtener una serie de propiedades que no habían sido abordadas anteriormente por procedimientos de simulación. Así, se han calculado las dimensiones de una cadena en función de su longitud para sistemas no diluidos y varios grados de la calidad del disolvente. Igualmente se ha calculado la distribución de la distancia extremo-extremo en función de las distintas variables (número de unidades, concentración,

calidad del disolvente). Esta distribución tiene forma de función de Gauss en ausencia de interacciones polímero-polímero o polímero-disolvente para una cadena de muchas unidades como una consecuencia de la flexibilidad del polímero¹, pero su estudio numérico en función de la calidad del disolvente es muy reciente¹⁰, y su estudio en función de la concentración no había sido abordado previamente.

También se ha procedido al cálculo de propiedades globales de la disolución. Este estudio se ha centrado en la función de dispersión colectiva, que debe ser proporcional a la intensidad de radiación dispersada por el sistema real. Un análisis numérico muy detallado de estos resultados ha permitido finalmente obtener diagramas de fase polímero-disolvente en función del número de unidades de la cadena polimérica. La forma de estas curvas del diagrama de fase se ha comparado con predicciones de las teorías de campo medio y de fenómenos críticos.

Asimismo, se han realizado simulaciones de la dinámica para los sistemas correspondientes a buenos disolventes. Este tipo de simulaciones está únicamente justificado si los cambios conformacionales que se introducen en el procedimiento de simulación son consistentes con la dinámica del sistema real¹¹. Analizando la correlación de las posiciones de las unidades a lo largo de la simulación se han calculado coeficientes de difusión traslacional y tiempos de relajación de movimientos internos de la cadena. Estos resultados se han comparado con las predicciones teóricas para disoluciones diluidas, de acuerdo al denominado modelo de Rouse, que se basa en considerar las cadenas como un conjunto de osciladores armónicos acoplados¹². Por otra parte, los resultados para disoluciones más concentradas pueden contrastarse con las predicciones de la teoría de reptación, elaborada para dar cuenta del movimiento de las cadenas a través de la maraña de entrecruzamientos físicos del sistema, y de otras explicaciones alternativas^{2,3,11}.

Igualmente se ha obtenido una función de correlación temporal dependiente de la radiación dispersada, que corresponde a la función que se obtiene de los experimentos de dispersión cuasielástica de luz¹³. El análisis de los tiempos de relajación que caracterizan esta función es especialmente interesante en el caso de disoluciones no diluidas, al no existir teorías elaboradas que predigan el comportamiento de estos tiempos con las distintas variables de los sistemas¹⁴. Por otra parte, se han realizado estudios experimentales exhaustivos, aunque no concluyentes con dicha técnica para disoluciones semidiluidas¹⁵.

Además, se ha procedido al estudio de sistemas concentrados de polímeros en dos dimensiones, que sólo puede realizarse mediante un algoritmo de cálculo más complicado como el método del Enlace Fluctuante¹⁶. Así, se analiza el orden orientacional en estos sistemas, comparando los resultados con la teoría de Flory¹ y más recientes resultados de simulación¹⁷.

La organización de la Memoria en los capítulos que restan corresponde al siguiente esquema:

En el Capítulo 2 se describen brevemente los fundamentos del método de Monte Carlo, detallándose distintos algoritmos de Monte Carlo en red utilizados en la simulación de sistemas poliméricos.

El Capítulo 3 recoge las bases teóricas y datos experimentales relacionados con las magnitudes que se evalúan en la presente Memoria. El capítulo no persigue una descripción exhaustiva de las teorías, que puede encontrarse en la bibliografía^{1,2,3,12,14}, centrándose más en presentar las distintas expresiones que sirven para determinar las magnitudes de interés, así como sus dependencias más destacables.

En el Capítulo 4 se presentan los modelos empleados para las simulaciones de equilibrio y dinámicas en este trabajo. También se comentan los distintos procedimientos de optimización seguidos a lo largo de la

simulación. Finalmente, se incluyen los tratamientos numéricos utilizados para la evaluación de las diferentes propiedades.

En el Capítulo 5 se analizan las propiedades de equilibrio de cadenas individuales obtenidas en la simulación de distintos sistemas en función de la concentración, la longitud de cadena y la calidad del disolvente. Los resultados se contrastan con las distintas teorías y experimentos.

El Capítulo 6 aborda el estudio del problema de la separación de fases en sistemas polímero-disolvente, a partir de la evaluación de la función de dispersión colectiva obtenida de la simulación de un experimento de dispersión cuasielástica de luz. Los resultados se comparan con la teoría de campo medio^{1,2}, así como con más recientes resultados experimentales y teorías de renormalización³. Se detallan especialmente los distintos métodos numéricos empleados para la obtención de dichos resultados.

En el Capítulo 7 se estudia la dinámica de estos sistemas poliméricos, tanto en disolución muy diluida como concentrada. Los valores se interpretan dentro del marco del modelo de Rouse^{12,14} y del modelo de reptación^{2,14}. También se analiza el factor de forma dinámico para sistemas de una cadena y para sistemas concentrados.

En el Capítulo 8 se describe un algoritmo más complejo de simulación en red, el método del Enlace Fluctuante, mostrándose además los detalles de una simulación de este tipo. Con este algoritmo, se procede al estudio del problema del orden orientacional de sistemas poliméricos en dos dimensiones. Los resultados se comparan con la teoría propuesta previamente por Flory¹.

El Capítulo 9 resume los contenidos de la presente Memoria y detalla las conclusiones más notables obtenidas de la misma.

Por último, en el Capítulo 10 se incluyen las principales referencias bibliográficas consultadas durante este trabajo.

2. METODOS DE SIMULACION DE POLIMEROS.

2.1. OBJETIVO DE LA SIMULACION.

En el desarrollo científico de las últimas décadas, la simulación de sistemas mediante ordenador ha llegado a ser una herramienta indispensable, inequívocamente situada entre el método teórico y el experimental¹⁰.

Debido a que la tradicional comparación entre ambos métodos no es capaz de mostrar resultados concluyentes, la simulación sirve no sólo como comprobación de la bondad de las aproximaciones realizadas en la teoría analítica, sino también como verificación de que un determinado modelo es capaz de representar al sistema real¹⁰. Así, en la comparación entre teoría analítica y simulación se puede estudiar directamente el mismo modelo en el que se basa la teoría, pero sin las aproximaciones matemáticas. En este sentido, se considera a la simulación como una herramienta necesaria para la comprobación de las aproximaciones teóricas. Por otro lado, la comparación entre experimento y simulación permite el estudio del modelo y su proximidad a la realidad, siendo éste un camino de obtención de los parámetros adecuados que hacen al modelo más cercano al sistema real.

El método científico propuesto se indica en la Figura 2.1.

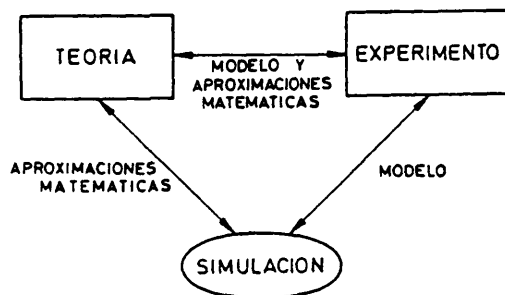


Figura 2.1.- Relación entre la técnica de simulación en ordenador y los métodos teórico y experimental.

Por último, hemos de señalar que las simulaciones por medio de ordenador pueden aportar nuevos resultados "experimentales" en aquellos sistemas cuyas condiciones físicas hacen difícil o imposible la medida directa de la magnitud de interés.

2.2. EL METODO DE MONTE CARLO.

Las técnicas de Monte Carlo son métodos de estimación de los valores de integrales multidimensionales mediante muestreo del espacio de integración con la ayuda de números aleatorios²⁰. Por esto, son métodos adecuados para el estudio de propiedades de equilibrio mecano-estadísticas.

Si se supone un sistema en el colectivo canónico formado por n partículas en un volumen V a una temperatura T , conocidas las coordenadas de éstas, $\{r_1, r_2, \dots, r_n\}$, que definen el estado microscópico del sistema, se describe una configuración o punto r^n del espacio de fases. Así, dado el observable $A(r^n)$, su promedio viene dado por⁴

$$\langle A \rangle = \int_{\Omega} A(r^n) f(r^n) dr^n \quad (2.1)$$

donde $f(r^n)$ es la función densidad de probabilidad del colectivo en el espacio de las variables r_1, \dots, r_n , cuyo valor es:

$$f(r^n) = \frac{\exp[-H(r^n)/kT]}{Q} \quad (2.2)$$

siendo Q la integral de configuración,

$$Q = \int_{\Omega} \exp[-H(r^n)/kT] dr^n \quad (2.3)$$

Las interacciones entre partículas están contenidas en el hamiltoniano $H(r^n)$.

De esta manera, el promedio termodinámico del observable $\Lambda(r^n)$ dado en la Ecuación 2.1 se transforma en

$$\langle \Lambda \rangle = \frac{\int_{\Omega} \Lambda(r^n) \exp[-H(r^n)/kT] dr^n}{\int_{\Omega} \exp[-H(r^n)/kT] dr^n} \quad (2.4)$$

La resolución de la Ecuación 2.4 implica obtener numéricamente el valor de las integrales del espacio fásico, Ω , lo que es posible gracias a las técnicas de Monte Carlo (las rutinas estándar de integración numérica no pueden ser usadas cuando la dimensión del espacio de integración es muy alta). Así, para resolver estas integrales se elige al azar un juego de puntos $\{r_i^n\}$, o configuración, en el espacio de fases. Un cálculo con este simple muestreo aleatorio de los puntos, constituye un método de Monte Carlo y permite resolver la Ecuación 2.4 en el sentido más general²¹.

Desgraciadamente, este cálculo es imposible por dos razones situadas dentro del más estricto marco mecano-estadístico:

a) En primer lugar, el factor $\exp[-H(r^n)/kT]$ tiene una rápida variación con $H(r^n)$, lo que da lugar a un cambio brusco de muchos órdenes de magnitud sobre las temperaturas de interés (en las que $H(r^n) \approx kT$). Por eso, sólo una pequeña parte del espacio de configuración es realmente importante al evaluar el promedio. La solución al problema es concentrar el muestreo en la región del espacio que contribuye al promedio con más peso, es decir, en la región "importante". De esta manera se llega al establecimiento del llamado "muestreo de importancia", en el que no se elige un muestreo de

configuraciones de forma uniformemente aleatoria, sino de acuerdo a una cierta probabilidad $P(r^n)$ que hace que una gran cantidad de las configuraciones muestreadas tengan una contribución significativa al promedio deseado²⁰.

b) El segundo problema consiste en la imposibilidad de evaluar la función densidad de probabilidad $f(r^n)$, ya que no se conoce el valor de la integral de configuración. Sin embargo, este problema se evita si el muestreo sucesivo de configuraciones del sistema se lleva a cabo con la forma de una cadena de Markov²².

2.2.1. El Algoritmo de Metropolis.

El método de Monte Carlo introducido por Metropolis y col.²³ es un algoritmo de muestreo basado en la idea del "muestreo de importancia". En éste los puntos del espacio de fase $\{r_v^n\}$ no son elegidos totalmente al azar, sino de acuerdo a una probabilidad $P(r_v^n)$. Así, la Ecuación 2.4 se transforma en

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{\Omega} A(r_v^n) P(r_v^n)^{-1} \exp[-H(r_v^n)/kT] dr_v^n}{\int_{\Omega} P(r_v^n)^{-1} \exp[-H(r_v^n)/kT] dr_v^n} \quad (2.5)$$

En el caso en que las variables r_i puedan tomar sólo valores discretos (como ocurre en una red), las integrales sobre el volumen Ω del espacio de fases se convierten en sus respectivas sumas

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{v=1}^M \Lambda(r_v^n) P(r_v^n)^{-1} \exp[-H(r_v^n)/kT]}{\sum_{v=1}^M P(r_v^n)^{-1} \exp[-H(r_v^n)/kT]} \quad (2.6)$$

siendo M el número de configuraciones del espacio de fases.

La más simple y lógica elección para la probabilidad $P(r_v^n)$ es

$$P(r_v^n) = P_{eq}(r_v^n) \approx \exp[-H(r_v^n)/kT] \quad (2.7)$$

siendo $P_{eq}(r_v^n)$ la distribución canónica del sistema. Con esta elección, la Ecuación 2.6 se transforma en un promedio aritmético :

$$\langle A \rangle \simeq \bar{A} = \frac{1}{M} \sum_{v=1}^M \Lambda(r_v^n) \quad (2.8)$$

o de forma más general,

$$\langle A \rangle \simeq \bar{A} = \frac{1}{M-M_0} \sum_{v=M_0+1}^M \Lambda(r_v^n) \quad (2.9)$$

omitiendo del promedio las primeras M_0 de las M configuraciones generadas, ya que la configuración inicial generalmente no es representativa de la distribución de equilibrio²⁴, como se detalla en el apartado 4.2 de esta Memoria.

Puesto que $P(r_v^n)$ no se conoce explícitamente en los casos de interés, la obtención de la Ecuación 2.9 no está plenamente justificada. Para hacerlo, Metropolis y col. construyen un camino aleatorio de puntos

$\{r_v^n\}$ mediante un proceso de Markov, de manera que

$$\lim_{N \rightarrow \infty} P(\{r_v^n\}) = P_{eq}(\{r_v^n\}) \quad (2.10)$$

Este proceso de Markov se define²³ especificando una probabilidad de transición $W(r_v^n \rightarrow r_f^n)$ desde un punto r_v^n del espacio de fases a otro r_f^n . Así, una vez que se tiene una configuración r_v^n , se elige una partícula al azar y se intenta mover a una nueva posición. A continuación se evalúa el cambio energético del sistema debido al movimiento intentado, ΔH , como la diferencia entre el valor de la energía para la nueva configuración r_f^n y el valor de la energía para la antigua r_v^n .

$$\Delta H = H(r_f^n) - H(r_v^n) \quad (2.11)$$

Si la energía disminuye, el cambio es aceptado, y el nuevo punto del espacio de fases es r_f^n . Si la energía aumenta, el movimiento se acepta con una probabilidad $\exp[-\Delta H/kT]$ y se rechaza con probabilidad $1 - \exp[-\Delta H/kT]$. (Para llevar a cabo esta elección, se compara el factor $\exp[-\Delta H/kT]$ con un número aleatorio uniformemente distribuido en el intervalo (0,1). Si el factor de Boltzmann es mayor que el número aleatorio, el movimiento es aceptado y la nueva configuración es r_f^n ; en otro caso es rechazado, siendo contabilizado de nuevo r_v^n como punto del espacio de fases). Una vez que se tiene la nueva configuración, ya sea r_f^n u otra vez r_v^n , se evalúa la propiedad de interés, A. Esto completa lo que se llama ciclo de eslabón o paso de Monte Carlo, tras el cual se comienza el proceso de nuevo, sorteando una partícula al azar.

La cadena de Markov se construye de manera que la única distribución límite es $P_{eq}(r_v^n)$, mientras que la probabilidad de transición de la cadena de Markov no debe depender de la integral de configuración.

Para que el proceso de Markov cumpla la propiedad de que $P(\{r_v^n\})$ converja hacia $P_{eq}(\{r_v^n\})$, es suficiente imponer la condición de balance detallado⁴

$$P_{eq}(r_v^n) W(r_v^n \rightarrow r_F^n) = P_{eq}(r_F^n) W(r_F^n \rightarrow r_v^n) \quad (2.12)$$

que significa que la relación entre las probabilidades de transición depende del cambio de energía, ΔH ,

$$\frac{W(r_v^n \rightarrow r_F^n)}{W(r_F^n \rightarrow r_v^n)} = \exp[-\Delta H/kT] \quad (2.13)$$

La Ecuación 2.13 no especifica unívocamente el valor de la probabilidad de transición. La elección más frecuentemente usada es²⁵

$$W(r_v^n \rightarrow r_F^n) = \begin{cases} \tau^{-1} \exp[-\Delta H/kT] & \text{si } \Delta H > 0 \\ \tau^{-1} & \text{si } \Delta H < 0 \end{cases} \quad (2.14)$$

siendo τ un factor arbitrario que no afecta al balance detallado (normalmente $\tau=1$). Con esta elección no es necesario determinar el valor de la probabilidad de transición aisladamente, sino como un cociente entre probabilidades de transición. Esto evita el problema del cálculo de la integral de configuración, ya que al aparecer el cociente entre funciones densidad de probabilidad $f(r^n)$ de dos configuraciones sucesivas, esta integral queda cancelada.

El que las Ecuaciones 2.12-14 cumplan la propiedad de convergencia se comprueba rigurosamente por medio de la teoría de la probabilidad²¹. Sin embargo, también se puede razonar con la ayuda de un argumento intuitivo²³. Para ello, se supone un gran colectivo de sistemas, de forma que N_v

sistemas se encuentren en el estado r_v^n y N_F en el estado r_F^n , eligiendo además $H(r_v^n) > H(r_F^n)$. A continuación se trata de realizar un movimiento en todos los sistemas del colectivo, definiéndose unas ciertas probabilidades "a priori" (es decir, antes de llegar a la condición impuesta por la Ecuación 2.12), W_{vF} para el paso del estado r_v^n al r_F^n y W_{Fv} para el opuesto. Tales probabilidades "a priori" son iguales si los estados r_v^n y r_F^n difieren sólo por la posición de una partícula (dado que el proceso es una cadena de Markov, su memoria se extiende a un paso²²). Como todos los movimientos a un estado de menor energía están permitidos,

$$W(r_v^n \rightarrow r_F^n) = W_{vF} \quad (2.15)$$

La probabilidad de transición del proceso inverso es

$$W(r_F^n \rightarrow r_v^n) = W_{Fv} \exp[-(H(r_v^n) - H(r_F^n))/kT] \quad (2.16)$$

Teniendo en cuenta el número de sistemas que se encuentran en cada estado, se obtiene el número de transiciones de cada proceso. Así,

$$N_{v \rightarrow F} = N_v W(r_v^n \rightarrow r_F^n) = N_v W_{vF} \quad (2.17)$$

$$N_{F \rightarrow v} = N_F W(r_F^n \rightarrow r_v^n) = N_F W_{Fv} \exp[-(H(r_v^n) - H(r_F^n))/kT] \quad (2.18)$$

De las Ecuaciones 2.17 y 2.18, el número neto de transiciones $F \rightarrow v$ es

$$\Delta N_{F \rightarrow v} = N_F W_{Fv} \left[\frac{\exp[-H(r_v^n)/kT]}{\exp[-H(r_F^n)/kT]} - \frac{N_v}{N_F} \right] \quad (2.19)$$

En la Ecuación 2.19 se aprecia que si N_v/N_F es menor que el valor canónico,

$\Delta N_{f \rightarrow v} > 0$ y así, N_v/N_f aumenta, mientras que en caso de que N_v/N_f sea mayor que el canónico, $\Delta N_{f \rightarrow v} < 0$ y N_v/N_f disminuye. Después de un número suficientemente grande de pasos N_v/N_f tiende a ser igual al valor canónico.

2.2.2. El Método de Monte Carlo Dinámico.

Generalmente se considera que el método de Monte Carlo conduce a promedios en el espacio de configuración, en contraste con el método de Dinámica Molecular que lleva a promedios temporales. Sin embargo, la técnica de Metropolis antes estudiada, mediante el proceso de Markov conduce inevitablemente a una secuencia de estados muy correlacionados, y así, a promedios temporales análogos a los obtenidos por Dinámica Molecular (obviamente, la cinética procedente de la Dinámica Molecular obedece al hamiltoniano, mientras que la del Monte Carlo, a menudo artificial, es una cinética de tipo estocástico).

Así, el promedio canónico del observable $A(r^n)$ dado en la Ecuación 2.9, puede ser interpretado como un promedio temporal²⁴

$$\langle A \rangle = \frac{1}{t-t_0} \int_{t_0}^t A(t^*) dt^* \quad (2.20)$$

Para esta interpretación dinámica del Monte Carlo se debe asociar una escala de tiempos a la escala de v configuraciones sucesivas²⁵. Generalmente la normalización del tiempo viene dada de manera que $n\tau^{-1}$ transiciones de una partícula se llevan a cabo dentro de la unidad de tiempo. Así, a los números de configuraciones M_0 y M les corresponden los tiempos $t_0=(\tau M_0)/n$ y $t=(\tau M)/n$, respectivamente.

Si se escribe $P(r_v^n) \equiv P(r^n, t)$, la evolución dinámica de $P(r^n, t)$

está gobernada por la ecuación de balance²⁵

$$\frac{dP(r^n, t)}{dt} = - \sum_{r^{n*}} W(r^n \rightarrow r^{n*}) P(r^n, t) + \sum_{r^n} W(r^{n*} \rightarrow r^n) P(r^{n*}, t) \quad (2.21)$$

donde $W(r^n \rightarrow r^{n*})$ es la probabilidad de transición por unidad de tiempo. La Ecuación 2.21 describe el balance dado en las Ecuaciones 2.17 y 2.18, donde el primer sumando da cuenta de todos los procesos en los que se parte del estado considerado (decrece la probabilidad) y el segundo los procesos en los que se llega a dicho estado.

En el equilibrio térmico, $P(r^n, t) \equiv P_{eq}(r^n)$, y estas sumas se cancelan por la condición del balance detallado. Si todos los estados son mutuamente accesibles, el límite a tiempo infinito de $P(r^n, t)$ da lugar a $P_{eq}(r^n)$, que es la solución de estado estacionario de la Ecuación 2.21.

2.3. SIMULACION DE POLIMEROS.

Las moléculas de polímeros flexibles son largas cadenas de átomos, mayores en cientos de veces que las moléculas simples. Un típico valor para el grado de polimerización, o número de unidades repetitivas constituyentes de la cadena, es del orden de 10^4 . Estas cadenas se forman a través de enlaces químicos entre los que son posibles múltiples rotaciones, dando lugar a una gran cantidad de configuraciones de cadena, cuya descripción debe realizarse mediante aproximaciones estadísticas. Se trata pues del estudio de un complejo problema de muchos cuerpos, de difícil tratamiento desde el punto de vista teórico y de simulación, que requiere de modelos sencillos para su comprensión²⁶. Con estos modelos simples se intenta captar la física del problema, obteniéndose propiedades universales² que pue-

dan aplicarse al material real. Los modelos no son, sin embargo, microscópicamente realistas, sometiéndose su elección a conveniencias de cálculo.

2.3.1. Modelo de Cadena Flexible.

La conformación adoptada por un polímero flexible en disolución diluida depende en gran parte de la calidad termodinámica del disolvente, muy influida por la temperatura¹. Así, en presencia de buen disolvente las unidades de polímero interaccionan favorablemente con éste, situación que conduce a configuraciones expandidas que dan lugar a un máximo de interacciones polímero-disolvente. Consecuentemente, las interacciones intramoleculares entre eslabones no próximos (de largo alcance) se reducen al mínimo, apareciendo el llamado efecto de volumen excluido. En el caso de malos disolventes, es decir, cuando las interacciones polímero-disolvente son desfavorables respecto a las interacciones intramoleculares de polímero, la cadena tiende a replegarse sobre sí misma dando lugar a la formación de un estado globular y, si no se trata de sistemas extraordinariamente diluidos, a la separación de fases en la disolución.

Es de gran interés la temperatura θ , ligeramente superior a la temperatura crítica de separación de fases, para la cual las interacciones entre unidades poliméricas y moléculas de disolvente se compensan con las interacciones intramoleculares de la cadena, de forma que el tamaño promedio de la macromolécula resulta ser igual al predicho por la teoría estadística conformacional para la misma cadena en ausencia de disolvente e interacciones de largo alcance. Se dice en este caso que el polímero se encuentra en condiciones sin perturbar¹.

Desde el punto de vista práctico, los polímeros flexibles se describen convenientemente utilizando modelos en los que se pierden muchos

detalles de la estructura química local manteniendo, sin embargo, la situación física mostrada previamente. Esto se debe a que, aunque parece lógico que la estructura química particular de cada polímero debe ser importante en la descripción de los fenómenos físico-químicos, el enfoque físico más actual, basado en el desarrollo de los conceptos de leyes de escala, considera que gran parte de las propiedades básicas pueden entenderse desde una perspectiva global en la que los detalles de la cadena se omiten, estableciéndose relaciones simples y universales adecuadas para numerosos grupos de macromoléculas².

De esta manera, si se tratan de representar cadenas suficientemente grandes y flexibles en condiciones sin perturbar, se puede utilizar un modelo conformacional simple en el que fragmentos amplios de la cadena se sustituyen por eslabones ideales unidos por segmentos de longitud variable, teniendo ésta una distribución gaussiana alrededor de su valor medio, siendo las orientaciones de los segmentos independientes entre sí. Este modelo de cadena gaussiana se muestra en la Figura 2.2. La distribución de Gauss es consecuencia directa del elevado número de unidades químicas repetitivas que constituyen cada eslabón ideal, así como de la flexibilidad del polímero, justificándose por medio del teorema del límite central²⁷.

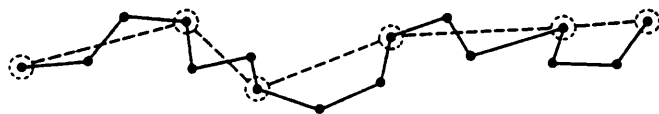


Figura 2.2.- Modelo de cadena gaussiana.

El número de enlaces reales que engloba un segmento teórico no puede ser arbitrario. En general, va a depender de la flexibilidad de la cadena. Así, para un polímero muy flexible, la rotación alrededor de los

enlaces reales de la cadena no va a estar impedida por efectos estéricos o de otro tipo, bastando con tener un pequeño número de grupos químicos reales para conseguir que la distancia global entre sus extremos siga la distribución gaussiana. Por otro lado, si la cadena es muy rígida no se puede considerar que sus enlaces están distribuidos al azar si no es escogiendo zonas del polímero muy separadas entre sí.

Sin embargo, el problema se complica al considerar interacciones de largo alcance, como se indica en la Figura 2.3. Esta es la situación descrita para un polímero flexible en un buen disolvente. En este caso, los segmentos teóricos no están distribuidos de forma totalmente aleatoria, debido a que dos eslabones teóricos no pueden ocupar el mismo volumen espacial. Este es el motivo por el que la disposición de los segmentos no obedece una distribución gaussiana. Para explicar esta situación sólo se necesita imponer la condición de que dos eslabones no puedan ocupar el mismo volumen en el espacio dentro del modelo anteriormente descrito.

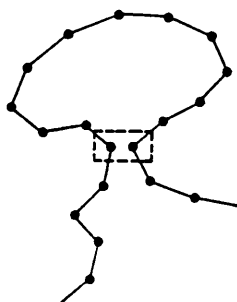


Figura 2.3.- Efecto de volumen excluido.

Estos modelos así definidos pueden ser estudiados en el continuo o en una red (en cuyo caso se supone que los eslabones teóricos están separados por distancias fijas). Las ventajas de desarrollar una simulación

Monte Carlo de los modelos en la red frente al continuo son numerosas¹¹. Por un lado, permite llevar a cabo los cálculos con aritmética de enteros al menos un orden de magnitud más rápidos que los realizados en el continuo, y las interacciones entre un punto de la red y sus vecinos pueden obtenerse de manera sencilla. Además, asegura rigurosamente que no se produce el cruce de enlaces en el sistema. Una motivación más es que muchas teorías analíticas se formulan en el contexto de modelos en red (como la teoría de Flory-Huggins de mezclas de polímeros¹), por lo que la simulación sirve como comprobación directa de las aproximaciones teóricas⁸. La desventaja principal es el confinamiento a la estructura de la red, por lo que debe verificarse que los resultados son congruentes con los obtenidos en el continuo, y no corresponden a meros artificios de dicha estructura.

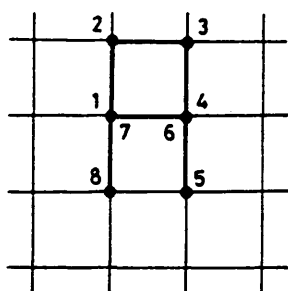
2.3.2. Modelo de Red. Algoritmos.

La simulación por el método de Monte Carlo en red, constituye un potente y extendido procedimiento numérico para investigar el comportamiento de cadenas de polímero^{24,26,28,29}, desde que a principios de la década de los 50, Montroll³⁰ y King³¹ comenzaron con los primeros trabajos. Son muchas las redes utilizadas para la simulación de polímeros, destacando de entre ellas la red tetraédrica, debido a que describe de forma realista el ángulo de enlace rígido de cadenas de n-alcanos. Otras redes muy usadas son la red cúbica simple y la cúbica centrada en las caras, mientras que para dos dimensiones se consideran la red cuadrada y la triangular. Desde un punto de vista general, las propiedades universales de los polímeros deben responder solamente de la dimensión espacial, el tamaño de las cadenas, la naturaleza de las interacciones entre eslabones y la concentración², por lo que la elección de la red es arbitraria, sometiéndose generalmente a conveniencias de cálculo.

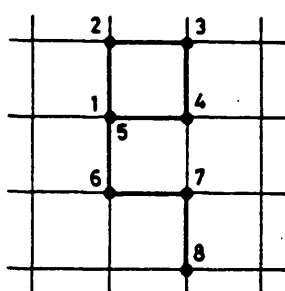
Los modelos de cadena flexible, anteriormente descritos, pueden introducirse dentro del marco de la estructura de red elegida. Así, un modelo común de polímeros en red, capaz de estudiar la región de buen disolvente, es el llamado Camino Autoevitante de N eslabones (en un sistema polimérico condensado se tienen n cadenas de N eslabones cada una). Estos se sitúan en los nudos de la red, siendo la distancia de enlace igual al espaciado de la misma, que normalmente se elige de valor unidad. De esta manera, dos eslabones consecutivos de la cadena se encuentran en puntos vecinos de la red. La característica más importante del modelo del Camino Autoevitante es el no permitirse la múltiple ocupación de ningún punto de la red (los puntos vacíos se consideran en realidad ocupados por unidades de disolvente). Por este motivo, el modelo del Camino Autoevitante tiene $z-1$ posibilidades para dirigir cada paso, siendo z el número de coordinación de la red. Se trata de un modelo natural para la introducción del efecto de volumen excluido en un sistema polimérico.

Si se desprecian por completo las interacciones de volumen excluido, el modelo a considerar es el de Camino Aleatorio, en el que se permite la múltiple ocupación de los puntos de la red (así, cualquier par de eslabones puede ocupar el mismo nudo, siempre y cuando no sean consecutivos, ya que se mantiene el valor de la distancia de enlace). Una variante del Camino Aleatorio es el Camino Aleatorio No Reversible en el que se permite la múltiple ocupación de puntos de la red por eslabones de la cadena que no pertenezcan a enlaces consecutivos de la misma (los tres modelos descritos se muestran en la Figura 2.4).

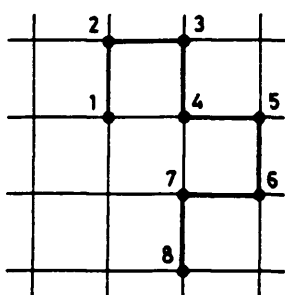
La importancia de los modelos, Camino Aleatorio y Camino Aleatorio No Reversible, reside en que es posible conocer su función de partición y sus promedios conformacionales (distancia extremo-extremo, etc.) de forma analítica³². Además, por constituir cadenas flexibles reproducen adecuadamente el comportamiento de un polímero en las condiciones sin perturbar



A



B



C

Figura 2.4.- Modelos de cadena en red. (A) Camino Aleatorio. (B) Camino Aleatorio No Reversible. (C) Camino Autoevitante.

en el límite de cadena larga. Sin embargo, para el modelo del Camino Autoevitante, que como se ha comentado da buena cuenta del comportamiento de un polímero en la región de buen disolvente, sólo se han obtenido resultados exactos de cadenas cortas ($N \leq 20$) en redes tridimensionales por el método de enumeración exacta^{33,34}, siendo necesario recurrir al método de Monte Carlo²⁸ para cadenas más largas ($N > 20$) con este último modelo.

No obstante, si se modifica el modelo de Camino Autoevitante con la adición de un potencial atractivo variable entre eslabones no vecinos de la cadena (o de otras cadenas si el sistema es condensado) que ocupan posiciones adyacentes en la red, no sólo se puede estudiar la región de buen disolvente ($\epsilon/kT \approx 0$), sino que también la zona de malos disolventes (en las proximidades de la temperatura θ). Así, si h_{ij}^v es el potencial atractivo variable o la energía de interacción entre los eslabones i y j considerados dentro de la configuración v ,

$$h_{ij}^v \begin{cases} = 0 & \text{si } d_{ij} > 1 \\ = -\epsilon/kT & \text{si } d_{ij} = 1 \\ = \infty & \text{si } d_{ij} < 1 \end{cases} \quad (2.22)$$

donde ϵ/kT es un parámetro energético introducido en la simulación para dar cuenta de la interacción entre dos eslabones de la cadena vecinos no enlazados y d_{ij} representa la distancia que separa los eslabones i y j de la cadena (o cadenas). La relación de h_{ij}^v con $H(r_v^n)$ en un sistema de polímeros en fase condensada (con n cadenas de N eslabones cada una) viene dada por,

$$H(r_v^n) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N h_{ij}^v \quad (2.23)$$

El potencial atractivo representa, realmente, un balance neto negativo de las interacciones polímero-polímero en relación a las interacciones

polímero-disolvente. Exactamente en la temperatura θ , la condición del Camino Autoevitante y esta atracción se cancelan de forma que las cadenas cumplen las leyes universales de un Camino Aleatorio² (con ciertas correcciones de tipo logarítmico). Naturalmente, distintos valores del potencial atractivo permiten describir distintas condiciones termodinámicas del sistema polímero-disolvente.

Una vez adoptado un modelo de red para la simulación de polímeros se tienen varias posibilidades de generar nuevas configuraciones de cadena. Una de estas posibilidades constituye un amplio grupo de procedimientos llamados métodos estáticos³⁵, en los que se obtienen configuraciones de polímeros estadísticamente independientes unas de otras debido a que cada configuración se crea desde el principio en cada paso del Monte Carlo. Otro gran grupo de procedimientos llamados métodos dinámicos, consiste en la generación de configuraciones por medio de un proceso estocástico de Markov, a partir de un estado inicial dado. En la presente Memoria se utiliza este grupo de procedimientos dinámicos.

En los métodos dinámicos, en cada paso del algoritmo se intenta realizar un movimiento de un eslabón o grupo de eslabones que lleve de un estado r_v^n a otro r_f^n . En estos métodos, el paso de un estado a otro se realiza siguiendo una serie de reglas para el movimiento de eslabones, previamente establecidas (más adelante se indican los ejemplos más frecuentes de movimientos propuestos en las diferentes redes). Si se trabaja con el modelo realista del Camino Autoevitante con potencial atractivo, la probabilidad de transición de un estado a otro, dada en la Ecuación 2.14, se puede reescribir como

$$W(r_v^n \rightarrow r_f^n) \begin{cases} = \exp[-\Delta H/kT] & \text{si } \Delta H > 0 \\ = 1 & \text{si } \Delta H < 0 \end{cases} \left. \begin{array}{l} \text{Si no hay múltiple} \\ \text{ocupación.} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \\ \end{array}$$

$$= 0 \quad \text{Si se detecta múltiple ocupación en algún punto de la red.}$$

donde ΔH viene dado en la Ecuación 2.11 y representa la diferencia entre las energías evaluadas por medio de la Ecuación 2.23 para los estados nuevo y antiguo de la cadena de Markov. Únicamente se lleva a cabo el movimiento si el punto de llegada del eslabón (o eslabones) está vacío (ocupado por una unidad de disolvente) y además, el cambio es aceptado según el algoritmo de Metropolis²³ introducido previamente. El intercambio entre unidades de polímero y disolvente es posible siempre y cuando ambas tengan un tamaño similar¹. (En este trabajo se estudian sistemas de polímeros en red en los que se presentan vacantes, que se suponen ocupadas por disolvente, para poder llevar a cabo los movimientos que dan lugar a los distintos estados de la cadena de Markov, frente a otro tipo de simulaciones de polímeros en redes totalmente ocupadas por cadenas de polímero que se basan en las ideas de ruptura de enlaces²⁶ y movimientos cooperativos²⁷).

Entre los métodos dinámicos que se analizan, uno de los más importantes es el algoritmo de Saltos Locales, originalmente introducido en el campo de los polímeros por Verdier y Stockmayer²⁸. El movimiento estocástico de la cadena resulta de sucesivos saltos locales aleatoriamente distribuidos, de forma que cada uno afecta a una pequeña parte de la misma. En las Figuras 2.5 y 2.6 se pueden ver los movimientos característicos de estos algoritmos para las redes tetraédrica y cúbica simple, respectivamente.

El algoritmo de Verdier-Stockmayer²⁸⁻⁴¹, usado en la red cúbica simple, sólo considera movimientos de un eslabón, tales como los movimientos de final de cadena y de flexión (Figuras 2.6.A y 2.6.C). Sus simulaciones para un modelo de Camino Aleatorio de una cadena (por tanto simulaciones sin volumen excluido) fueron consistentes con el modelo dinámico de Rouse⁴² para polímeros flexibles sin perturbar (formado por enlaces elásticos y orientaciones al azar, que se describe en el apartado 3.5.2 de la presente Memoria) en lo referente a las propiedades a tiempo infinito. La

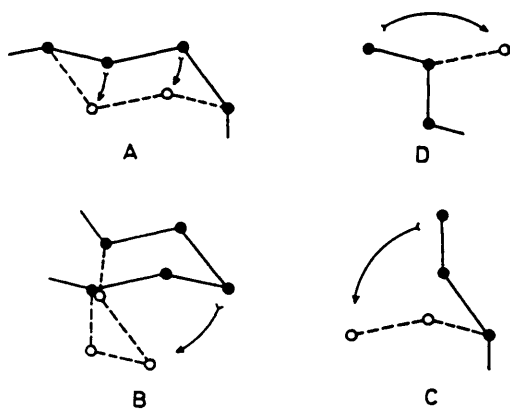


Figura 2.5.- Movimientos elementales de la red tetraédrica.

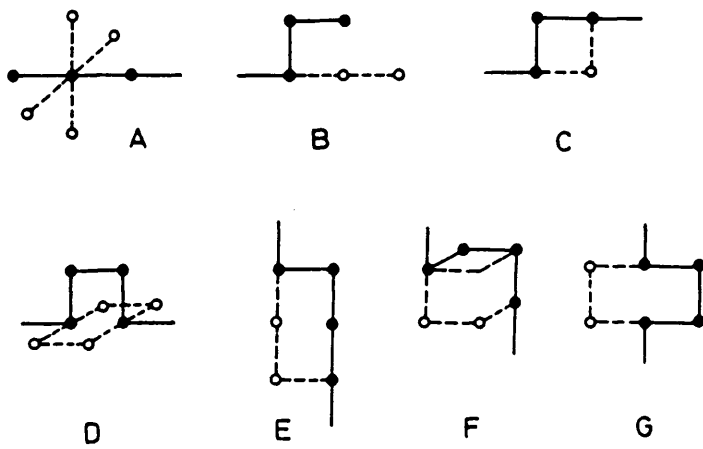


Figura 2.6.- Movimientos elementales de la red cúbica simple.

equivalencia entre el modelo de Rouse y el de Verdier-Stockmayer puede ser exactamente probada para el modelo de cadena flexible libremente unida en el continuo¹⁴.

Sin embargo, esta consistencia con los modelos dinámicos no se mantiene cuando se utiliza el modelo de Camino Autoevitante. Para explicar la distorsión en los exponentes de las leyes universales, Deutch y col.¹⁵ analizaron el algoritmo utilizado por Verdier en sus simulaciones. Así, encontraron que los movimientos de un eslabón que se producen en el interior de la cadena (flexiones) no son capaces de crear ningún vector de enlace nuevo, limitándose únicamente al intercambio de dos vectores de enlace vecinos. Sólo se crean vectores de enlace nuevos en los extremos de la cadena (movimientos de final de cadena). De esta manera, su difusión hacia el interior de la misma, retarda y distorsiona los movimientos internos y, por ello, los movimientos globales de la cadena. Este tipo de defecto en el movimiento, está muy relacionado con el de una cadena flexible en un sistema concentrado de obstáculos fijos, aleatoriamente distribuidos¹⁶. Para solucionar el problema, Deutch y col.¹⁵ propusieron modificar el algoritmo original de Verdier-Stockmayer con la introducción de un movimiento de manivela fuera del plano (que implica el cambio simultáneo de dos eslabones de la cadena como se aprecia en la Figura 2.6.D), capaz de generar nuevos vectores de enlace en el interior de la cadena (en la red tetraédrica se necesitan movimientos de cuatro enlaces¹⁶). Esta incorporación conduce a los resultados esperados para la dinámica de una cadena¹⁷, coherentes con los obtenidos en las simulaciones tridimensionales de Caminos Autoevitantes en el continuo con el método de Saltos Locales¹⁸ (dado que el movimiento de manivela en el plano no es adecuado para alcanzar la dinámica de Rouse¹⁹, la aplicación del algoritmo de Saltos Locales en dos dimensiones no es eficiente, debiéndose utilizar otros modelos como el del Enlace Fluctuante¹⁶).

Un problema añadido al método de Saltos Locales es el de la ergodicidad⁵⁰. Se pueden encontrar configuraciones que no pueden relajarse con los movimientos permitidos en el algoritmo. Como ejemplos de alguna de ellas se puede ver la Figura 2.7. De esta manera, el método no muestrea todo el espacio de fases, sino sólo una subclase ergódica del mismo, de la que se omiten las configuraciones prohibidas (el principio de balance detallado implica que tales configuraciones nunca se alcanzan durante el transcurso de la simulación). Aunque en principio este problema es grave⁵¹, sus consecuencias prácticas parecen ser irrelevantes. De hecho, para las longitudes de cadena y redes en las que se aplica el modelo de Saltos Locales, el error sistemático (debido a la inclusión de las configuraciones prohibidas) parece ser menor que el error estadístico²⁸. Además, todas las comparaciones realizadas entre los resultados numéricos obtenidos por este algoritmo y los de algoritmos estáticos³⁵, no muestran diferencias debidas a problemas de ergodicidad.

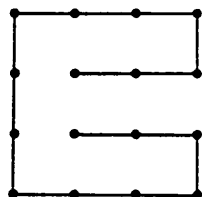


Figura 2.7.- Configuración "atrapada" para el modelo de Saltos Locales en dos dimensiones.

Las grandes ventajas del algoritmo de Saltos Locales estriban en su versatilidad para el estudio de propiedades de cadena dependientes del tiempo, así como para el estudio de sistemas condensados de polímeros.

Como una alternativa a este método puede citarse el algoritmo de Reptación, originalmente introducido por Kron⁵² y por Wall y Mandel⁵³.

aplicable al estudio de cadenas de polímeros lineales. Partiendo de una configuración arbitraria, se selecciona al azar un final de cadena, se suprime el último enlace y se añade uno nuevo de orientación aleatoria en el otro extremo de la misma. El estado resultante es aceptado como una nueva configuración si cumple las condiciones de la Ecuación 2.24. En la Figura 2.8 se incluye un ejemplo de movimiento de reptación. El método de Reptación ofrece una descripción poco realista de los movimientos de cadena en una escala local, siendo los movimientos más rápidos que los descritos por el modelo dinámico de Rouse⁵⁴.

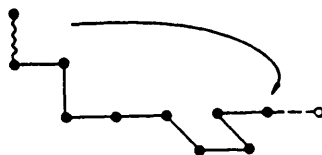


Figura 2.8.- Movimiento de reptación de una cadena.

El método de Reptación también sufre el problema de no ser estrictamente ergódico⁵¹. Así, no es posible el movimiento si todos los puntos de la red vecinos a los extremos de la cadena están ocupados. Este ejemplo se ilustra en la Figura 2.9. De nuevo parece que el problema puede obviarse en la práctica (probablemente podría ser serio si el método fuera aplicado al estudio de la transición al estado colapsado para una cadena). Por lo tanto, el método de Reptación es una rápida forma de obtener configuraciones de equilibrio (muy usado en simulaciones de equilibrio) y un eficiente algoritmo para el estudio de sistemas condensados de polímeros.



Figura 2.9.- Configuración "atrapada" para el modelo de Reptación en dos dimensiones.

Un algoritmo que no sufre de problemas de ergodicidad es el llamado algoritmo "Pivot"⁵⁵. En él, seleccionado al azar un eslabón de la cadena, se intenta rotar el trozo de cadena comprendido entre este eslabón y el extremo más próximo. La rotación se lleva a cabo considerando a la cadena como un objeto rígido y con origen en el punto seleccionado. El movimiento se acepta si cumple las condiciones de la Ecuación 2.24. En la Figura 2.10 se puede ver un ejemplo del llamado algoritmo "Pivot". Aunque el método es muy eficaz para la simulación de largas cadenas aisladas parece inadecuado en el estudio de sistemas densos de polímeros, debido a que implica un porcentaje de aceptación de nuevas configuraciones muy bajo, si la densidad de eslabones es alta.

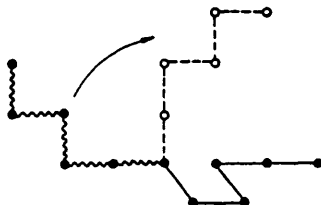


Figura 2.10.- Algoritmo "Pivot".

Indudablemente, existe gran interés en encontrar un método capaz de dar buena cuenta de la dinámica de sistemas poliméricos en todas las dimensiones espaciales, que sea totalmente ergódico y aplicable al caso no sólo de cadenas lineales sino también de cadenas ramificadas. Estas parecen ser las características que reúne el llamado método del Enlace Fluctuante que se analiza con todo detalle en el Capítulo 8 de la presente Memoria.

3. CALCULO DE PROPIEDADES DE POLIMEROS FLEXIBLES.

El objetivo del presente capítulo es el de introducir las diferentes magnitudes que se han estudiado a partir del análisis numérico de los resultados obtenidos con un algoritmo de simulación en red basado en los descritos en el Capítulo 2. Entre las propiedades sometidas a estudio se encuentran por una parte, propiedades de equilibrio: dimensiones, coeficiente de difusión traslacional y dispersión estática de luz; y por otra, propiedades dinámicas: coeficiente de difusión traslacional, tiempos de relajación y dispersión dinámica de luz.

3.1. DIMENSIONES.

Como ya se esbozó en el apartado 2.3.1, las dimensiones de una cadena de polímero en disolución (o equivalentemente, su disposición conformacional) van a depender de características termodinámicas de la disolución como la temperatura y la calidad del disolvente. Así, una cadena en un buen disolvente se encuentra expandida, mientras que en un mal disolvente está más compactada (en la zona de la temperatura θ) o incluso colapsada en su forma globular (por debajo de la temperatura θ)⁵⁶.

Tanto desde el punto de vista teórico como experimental, en el estudio de las dimensiones de un polímero existen dos magnitudes fundamentales: la distancia extremo-extremo y el radio de giro.

3.1.1. Distancia Extremo-Extremo.

La distancia extremo-extremo es el módulo del vector que une los dos eslabones terminales de la cadena. De la definición se aprecia

un significado claro para estructuras lineales, pero no tanto para anillos y estrellas. En el caso de una cadena lineal formada por N unidades estadísticas, se define el vector distancia extremo-extremo como,

$$R = r_N - r_1 \quad (3.1)$$

con r_N el vector posición del eslabón N de la cadena. Si se eleva la Ecuación 3.1 al cuadrado y se promedia sobre la distribución de equilibrio, se obtiene el promedio cuadrático de la distancia extremo-extremo, magnitud sumamente importante en teoría de polímeros. Para el modelo de cadena gaussiana estudiado en el apartado 2.3.1, se obtiene

$$\langle R^2 \rangle = (N-1) b^2 \quad (3.2)$$

donde b^2 es la distancia cuadrática media entre dos unidades consecutivas de la cadena.

De gran interés en el estudio conformacional es la dependencia del promedio cuadrático de la distancia extremo-extremo con el peso molecular, que en general se expresa

$$\langle R^2 \rangle \sim N^{2\nu} \quad (3.3)$$

siendo ν un exponente universal para valores de N grandes. Como se muestra en la Ecuación 3.2, el modelo de cadena gaussiana que representa a una cadena de polímero en condiciones θ , tiene un exponente $\nu=0.5^1$. En condiciones de buen disolvente, donde las interacciones entre eslabones de polímero son repulsivas provocando el efecto de volumen excluido, el exponente aumenta hasta $\nu=0.588^{57}$, valor obtenido mediante argumentos de leyes de escala. Por último, las condiciones de mal disolvente por encima de la

temperatura θ , conducen a un valor menor del exponente, $\nu=1/3$, ya que se forma una estructura globular debido al gran aumento de las interacciones atractivas entre eslabones⁵⁴. Estos exponentes han sido plenamente confirmados desde el punto de vista experimental.

La variación del exponente con la concentración también ha sido analizada, y así, se ha obtenido un valor de $\nu=0.5$ para sistemas concentrados, independientemente de la calidad del disolvente o la temperatura².

3.1.2. Función de Distribución del Vector Distancia Extremo-Extremo.

La función de distribución del vector distancia extremo-extremo describe la cadena flexible determinando muchas de sus propiedades conformacionales. Como en el caso del vector distancia extremo-extremo, dicha función de distribución depende también de la temperatura o de la calidad del disolvente. En el caso de una cadena en condiciones theta, la función de distribución teórica que corresponde es la gaussiana

$$F(R) = \left[\frac{3}{2\pi\langle R^2 \rangle} \right]^{3/2} \exp \left[- \frac{3R^2}{2\langle R^2 \rangle} \right] \quad (3.4)$$

Sin embargo, si la cadena se encuentra en un buen disolvente, la función de distribución del vector distancia extremo-extremo se aparta del comportamiento gaussiano, observándose una depresión de $F(R)$ para los valores más bajos de R . Esta depresión se ha descrito teóricamente por medio del llamado efecto de agujero en la correlación², debido sin duda, al efecto de volumen excluido. En este caso, para representar a la función $F(R)$ se han propuesto algunas ecuaciones. Una de ellas, derivada por des Cloiseaux⁵⁵ y basada en el formalismo de leyes de escala, tiene la forma⁵⁹

$$F(R) = C(R^2)^{-d/2} (R/(R^2)^{1/2})^p \exp[-(KR/(R^2)^{1/2})^t] \quad (3.5)$$

donde d es la dimensión espacial, p y t se relacionan con exponentes críticos² y K se obtiene como⁶⁰

$$K = \{\Gamma[(d+2+p)/t]/\Gamma[(d+p)/t]\}^{1/t} \quad (3.6)$$

siendo $\Gamma(z)$ la conocida función gamma⁶⁰. Así, para el espacio de dimensión $d=3$ (que implica $p=5/18$ y $t=5/2$), se obtiene $K \approx 1.08$. Por último, C es una constante de normalización cuyo valor viene dado por

$$C = (1/4\pi) t K^{p+d} / \Gamma[(p+d)/t] \quad (3.7)$$

Para sistemas concentrados, la función de distribución debe acercarse al comportamiento gaussiano, independientemente de la calidad del disolvente.

La influencia del efecto de agujero en la correlación es muy interesante sobretudo en las proximidades de $R=0$. El estudio de la función $F(0)$ se relaciona con las constantes de equilibrios de ciclación⁶¹. Así, si $F(0)$ es pequeño la ciclación es muy poco probable, y mucho en caso contrario. Una de las predicciones teóricas de modelos analíticos es el exponente α de cierre del anillo, que para valores de N grandes se expresa

$$F(0) \sim N^{-\alpha} \quad (3.8)$$

A partir de la Ecuación 3.4 se puede establecer que el exponente α para cadenas en el estado θ tiene un valor de $3/2$. La evaluación del exponente en presencia de volumen excluido mediante cálculos en modelos discretos⁶² lleva a $\alpha=1.92$, resultado también predicho teóricamente por de Gennes² y

des Cloizeaux⁴³, a partir de la Ecuación 3.5. Para sistemas concentrados, el exponente α debe mantenerse en el mismo valor de 3/2 que se obtuvo para cadenas gaussianas.

3.1.3. Radio de Giro.

El radio de giro da una idea clara acerca del tamaño global de la cadena de polímero. Su promedio cuadrático se define como,

$$\langle S^2 \rangle = (1/N) \sum_{j=1}^N \langle (R_j - R_{\text{cdm}})^2 \rangle \quad (3.9)$$

o introduciendo la definición del centro de masas,

$$\langle S^2 \rangle = (1/N^2) \sum_i^N \sum_j^N \langle R_{ij}^2 \rangle \quad (3.10)$$

siendo R_{ij} el vector que une los eslabones i y j de la cadena. Para obtener el valor del promedio cuadrático del radio de giro, basta con evaluar el promedio $\langle R_{ij}^2 \rangle$ utilizando para ello la distribución de equilibrio. En el modelo de cadena gaussiana el resultado es,

$$\langle S^2 \rangle = (1/6) (N-1) (1+1/N) b^2 \quad (3.11)$$

y si N es muy grande,

$$\langle S^2 \rangle = (1/6) \langle R^2 \rangle \quad (3.12)$$

Este factor de $1/6$ que aparece para una cadena en condiciones θ , varía ligeramente en un buen disolvente debido a los efectos de volumen excluido.

3.2. DIFUSION. TEORIA DE KIRKWOOD-RISEMAN.

La difusión de un soluto es la expresión macroscópica del desplazamiento que experimentan sus moléculas a través de la disolución. Esta capacidad de traslación de las moléculas depende de diversos factores. En primer lugar se pueden considerar los factores termodinámicos como la temperatura, concentración, disolvente.... Sin embargo, el presente estudio se centra en los factores que dependen de las características propias de la macromolécula que difunde, tales como el tamaño y la forma. Estos factores son, a su vez, función del peso molecular, flexibilidad, interacciones con el disolvente, etc., de manera que todas estas características contribuyen al estudio del proceso de difusión.

Para explicar la difusión desde un punto de vista macroscópico es necesario contar con un gradiente de concentración en una dirección determinada, x , en la disolución. Debido a este gradiente se produce una difusión del polímero hacia regiones de menor concentración, lo que implica un transporte de materia asociado al proceso. Este tránsito de materia se representa por un flujo, J , que define la masa que atraviesa por unidad de tiempo la unidad de superficie colocada perpendicularmente a la dirección x . Así, según la primera ley de Fick⁶⁴,

$$J = -D_c(\partial c/\partial x) \quad (3.13)$$

donde la constante de proporcionalidad, D_c , es lo que se denomina coefi-

ciente de difusión traslacional, y mide la capacidad de traslación que tiene el soluto dentro de la disolución.

La evaluación teórica del coeficiente de difusión traslacional de una cadena de polímero flexible (por tanto, en condiciones muy diluidas), puede realizarse mediante la teoría hidrodinámica de Kirkwood-Riseman⁶⁶. (A través de esta teoría se evalúan en general propiedades de transporte como la viscosidad, etc.).

La teoría molecular debe describir a las moléculas de cadena como constituidas por eslabones que se consideran centros de fricción con el disolvente. Así, en una macromolécula, la velocidad del fluido en la posición ocupada por cada uno de los segmentos de cadena, se perturba por la presencia de otros segmentos próximos a él¹². Kirkwood y Riseman realizaron el estudio hidrodinámico de disoluciones macromoleculares utilizando un modelo para las cadenas de polímeros flexibles compuesto por un número elevado de elementos de fricción esféricos, unidos unos a otros a modo de rosario, que se consideran hidrodinámicamente equivalentes a las subcadenas o eslabones constituyentes del polímero. Por tanto, si se supone un polímero en disolución formado por N eslabones o elementos de fricción, cualquiera de sus elementos, por ejemplo el eslabón i , se desplaza en el disolvente con una velocidad u_i y actúa como centro de fricción con él. Suponiendo que, en ausencia del eslabón, el disolvente poseería una velocidad v_i en el mismo punto, la fuerza de fricción ejercida por el eslabón considerado sobre el disolvente es

$$F_i = \xi (u_i - v_i) \quad (3.14)$$

siendo ξ el coeficiente de fricción del eslabón i que, supuesto esférico y de radio σ , tiene un valor dado por la ley de Stokes

$$\xi = 6\pi\eta_0\sigma \quad (3.15)$$

con η_0 la viscosidad del disolvente. Para determinar la velocidad del disolvente han de tenerse en cuenta los efectos a los que dan lugar los eslabones próximos del polímero, denominados interacción hidrodinámica. Por este motivo, la velocidad del disolvente v_i es la suma de la velocidad que poseería si no existiese ningún eslabón, v_i^0 , y de las perturbaciones debidas a la interacción hidrodinámica:

$$v_i = v_i^0 + v_i^h \quad (3.16)$$

Estas perturbaciones al flujo del disolvente se pueden obtener mediante el método de Oseen⁶⁶, basado en la resolución de la ecuación hidrodinámica de Navier-Stokes. De esta manera,

$$v_i^h = \sum_{j \neq i} T_{ij} F_j \quad (3.17)$$

donde T es el tensor de interacción hidrodinámica propuesto por Oseen,

$$T_{ij} = \frac{1}{8\pi\eta_0 R_{ij}} \left[I + \frac{R_{ij} \cdot R_{ij}}{R_{ij}^2} \right] \quad (3.18)$$

siendo I el tensor unidad 3×3 . La Ecuación 3.18 describe correctamente las interacciones hidrodinámicas siempre y cuando los radios de los eslabones, σ_i y σ_j , sean mucho menores que la distancia entre ellos, R_{ij} , ya que la ecuación proviene de un truncamiento en el primer término del desarrollo en serie de potencias de σ_i/R_{ij} . (En la Ecuación 3.18 los eslabones se consideran centros puntuales de fricción).

El acoplamiento entre las fuerzas de fricción se describe a través de la sustitución de las Ecuaciones 3.16 y 3.17 en la Ecuación 3.14.

$$F_i + f \sum_{j \neq i} T_{ij} F_j = f (u_i - v_i^0) \quad i=1, \dots, N \quad (3.19)$$

ecuación que constituye la base de la teoría hidrodinámica de Kirkwood-Riseman. Su resolución proporciona valores rigurosos para las propiedades de transporte de polímeros en disolución. El sistema de ecuaciones dado en la Ecuación 3.19 se puede expresar de manera más sencilla como,

$$\sum_{j=1}^N Q_{ij} F_j = f (u_i - v_i^0) \quad i=1, \dots, N \quad (3.20)$$

donde los coeficientes Q_{ij} se obtienen como

$$Q_{ij} = \delta_{ij} I + (1 - \delta_{ij}) f T_{ij} \quad (3.21)$$

siendo δ_{ij} la función delta de Kronecker. La resolución de la Ecuación 3.20, para obtener los valores de las incógnitas F_i , se realiza invirtiendo la matriz de los coeficientes. Definiendo $S=Q^{-1}$, se obtiene

$$F_i = \sum_{j=1}^N f S_{ij} (u_j - v_j^0) \quad i=1, \dots, N \quad (3.22)$$

ecuación que constituye el punto de partida para el cálculo de propiedades de transporte. Sin embargo, el cálculo exacto de las fuerzas F_i en moléculas de cadena flexible, sólo es posible cuando se conoce la función de distribución $\psi(R_{ij}, t)$. Incluso para moléculas rígidas^{67,68}, la resolución numérica de la Ecuación 3.22 es sumamente costosa. Por lo tanto, para ello

se emplean distintas aproximaciones. En 1953 Kirkwood⁶⁹ resolvió el sistema de ecuaciones mediante una serie de aproximaciones matemáticas. Su procedimiento conduce a la siguiente expresión para el coeficiente de difusión traslacional.

$$D_t = \frac{kT}{N\zeta} \left[1 + \frac{(\pi/3)^{1/2} h^*}{N} \sum_{i \neq j} (1/R_{ij}) b \right] \quad (3.23)$$

en la que h^* es un parámetro hidrodinámico de uso común, definido como

$$h^* = \frac{\xi}{(12\pi^2)^{1/2} \eta_0 b} = (3/\pi)^{1/2} \frac{\sigma}{b} \quad (3.24)$$

Un valor de $h^*=0$ supone despreciar las interacciones hidrodinámicas y lleva a una predicción para D_t consistente con la del modelo de Rouse, que será introducida en el apartado 3.5.2. El valor más usado es, sin embargo, $h^*=0.25$, ya que es adecuado para describir el comportamiento hidrodinámico de subcadenas gaussianas^{70,71}.

La variación del coeficiente de difusión traslacional de una cadena de polímero flexible con su peso molecular puede obtenerse a partir de la Ecuación 3.23. En condiciones de disolvente θ , el resultado teórico predice, $D_t \sim N^{-1/2}$, lo que es plenamente confirmado por los resultados experimentales de sistemas muy diluidos⁷². Por otro lado, las medidas experimentales en buenos disolventes conducen a una relación del tipo, $D_t \sim N^{-\delta}$, con $\delta > 1/2$ y además del orden de 0.6^{73-75} .

Por último, es muy interesante considerar el cociente entre el radio de giro cuadrático medio de la cadena y el llamado radio hidrodinámico, R_h , ya que este parámetro tiene una débil dependencia con la longitud de la cadena.

$$\rho = \langle S^2 \rangle^{1/2} / R_h \quad (3.25)$$

El radio hidrodinámico se obtiene de la conocida ecuación de Stokes-Einstein.

$$kT/D_t = 6\pi\eta_0 R_h \quad (3.26)$$

con lo que

$$\rho = \frac{D_t}{kT} \frac{\langle S^2 \rangle^{1/2}}{\sigma} \quad (3.27)$$

3.3. DISPERSION ESTÁTICA DE LUZ.

La técnica de dispersión de luz constituye uno de los métodos físico-químicos más interesantes en el estudio de disoluciones poliméricas, ya que es capaz de proporcionar un conocimiento conformacional de las cadenas, además del peso molecular y parámetros termodinámicos. Una molécula de polímero en disolución dispersa la radiación luminosa en todas las direcciones espaciales, cuando su índice de refracción (o su constante dieléctrica) es distinto al del medio. En los experimentos de dispersión estática de luz existe un volumen considerable de disolución que interacciona con la radiación y se emplea un tiempo de registro prolongado. De esta manera, las fluctuaciones resultantes del movimiento de las cadenas quedan promediadas¹³.

Las fluctuaciones debidas a los cambios conformacionales por la agitación térmica en disoluciones macromoleculares son de gran interés. Estas interferencias intramoleculares, despreciables en la dispersión de moléculas pequeñas, adquieren gran importancia en el contexto de los polí-

meros, ya que ofrecen información relativa a la forma y rotación moleculares.

Desde el punto de vista teórico es necesario conocer las dimensiones de la partícula dispersora. Así, cuando éstas son del orden de la longitud de onda, λ , de la luz incidente, se pueden dar interferencias entre los rayos procedentes de las diferentes partes de la molécula. Estos fenómenos se describen en la Figura 3.1⁷⁶, en la que se muestra la geometría de dispersión, con un rayo de luz incidiendo en dos partes de la cadena, O y P, separadas por una distancia r_1 . Debido a los distintos caminos ópticos recorridos por la luz dispersada, aparece una diferencia de fase de valor

$$\varphi_1 = \frac{2\pi}{\lambda} (AP + PB) = (k \cdot r_1 - k_d \cdot r_1) = q \cdot r_1 \quad (3.28)$$

El vector de dispersión q es la diferencia entre los vectores de la onda incidente, k , y dispersada, k_d

$$q = k - k_d \quad (3.29)$$

Como la longitud de onda de la luz incidente prácticamente no sufre cambios en la dispersión, un simple cálculo geométrico lleva a

$$|q| = q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta_d/2) \quad (3.30)$$

siendo θ_d el ángulo de dispersión al que se realiza la medida. El vector de dispersión es un parámetro utilizado en la técnica de dispersión de luz, ya que permite determinar la diferencia de fase de la luz dispersada entre los puntos dispersores O y P, a distancia r_1 . Así, si $|q \cdot r_1| \ll 1$ las partículas dispersan en fase, cosa que no ocurre en el caso de $|q \cdot r_1| \gg 1$. Por

esto, para trabajar en dispersión de polímeros conviene considerar como elemento básico de dispersión a un segmento de cadena⁷⁷. Si cada segmento tiene un tamaño l , pequeño comparado con l/q , es decir, $ql \ll 1$, se asegura la inexistencia de interferencias intrasegmentales. Para longitudes de onda del orden de la radiación visible, esta condición se cumple por las subcadenas o eslabones en los modelos de cadena flexible anteriormente descritos.

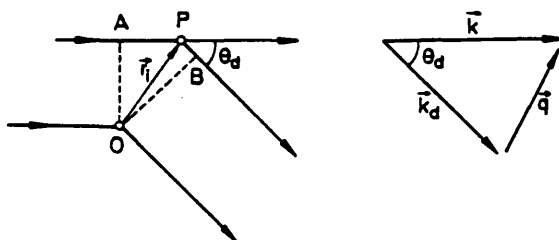


Figura 3.1.- Geometría de dispersión.

Puesto que la intensidad de luz dispersada es una magnitud fundamental en el estudio de la dispersión estática de luz, en lo que sigue se va a tratar de evaluar para disoluciones con diferentes valores de la concentración. Así, si se considera un medio dispersor constituido por n cadenas de N eslabones cada una, la intensidad de luz dispersada que se mide se corresponde con

$$I(q) \sim \left(\sum_k \sum_i \sum_j \alpha_i^k \alpha_j^m \exp[iq \cdot (r_i^k - r_j^m)] \right) \quad (3.31)$$

donde r_i^k es la posición y α_i^k la polarizabilidad del segmento i de la cadena k .

3.3.1. Factor de Forma.

Si la disolución es suficientemente diluida, los segmentos de diferentes cadenas no están correlacionados y, de esa manera, las sumas correspondientes a diferentes moléculas se anulan. Así, en una disolución diluida de segmentos y cadenas iguales,

$$I(q) \sim \langle n \rangle \alpha_M^2 S(q) \quad (3.32)$$

donde α_M es la polarizabilidad molecular y $S(q)$ el llamado factor de forma o factor de estructura,

$$S(q) = (1/N^2) \langle \sum_i \sum_j \exp[iq \cdot (r_i - r_j)] \rangle \quad (3.33)$$

extendiéndose la suma sobre los segmentos de la misma cadena. El nombre de la función $S(q)$ se debe a su dependencia con la conformación de la cadena y, por ello, con la forma de la misma, ya que las interferencias se producen entre los rayos procedentes de los distintos eslabones de la cadena macromolecular. Si el soluto es una especie de pequeño tamaño molecular, no hay interferencias y $S(q)=1$. Como se muestra en la Ecuación 3.33, para un polímero el valor del factor de forma disminuye al aumentar el ángulo de dispersión, siendo máximo si éste es nulo, $S(0)=1$.

El promedio de la Ecuación 3.33 se puede dividir en dos partes: un promedio orientacional de $(r_i - r_j)$ y otro promedio del módulo del vector $(r_i - r_j)$. Analíticamente se puede evaluar el promedio orientacional en la Ecuación 3.33, de manera que⁷⁸,

$$S(q) = (1/N^2) \langle \sum_i \sum_j \frac{\sin[q(r_i - r_j)]}{q(r_i - r_j)} \rangle \quad (3.34)$$

La evaluación analítica del promedio sobre el módulo del vector $(r_i - r_j)$ y consecuentemente, de la Ecuación 3.34, sólo puede realizarse para modelos sencillos. Así, para el modelo de cadena gaussiana, el resultado se corresponde con la llamada función de Debye².

$$S(q) = (2/x^2) [x - 1 + \exp(-x)] \quad (3.35)$$

siendo x una variable que tiene en cuenta la influencia del tamaño global de la cadena en la dispersión, de valor

$$x = q^2 \langle S^2 \rangle \quad (3.36)$$

En general, para moléculas de forma arbitraria la evaluación de la Ecuación 3.34 para valores pequeños de x conduce al desarrollo en serie,

$$S(q) = 1 - (q^2/3) \langle S^2 \rangle + \dots \quad (3.37)$$

3.3.2. Factor de Dispersión Colectivo.

En disoluciones concentradas, deben considerarse las correlaciones entre eslabones de cadenas diferentes. Una completa evaluación de la Ecuación 3.31 es, sin embargo, sumamente compleja, ya que la determinación de los factores de forma intermoleculares implica un conocimiento detallado de la estructura de la disolución⁷⁹. Según Van Hove, lo que realmente se mide es una función de correlación temporal de la concentración²:

$$S_{col}(q) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\omega t) dt \int_{-\infty}^{\infty} \exp(iq \cdot r) \langle c(0,0) c(r,t) \rangle dr \quad (3.38)$$

Binder y col.⁸⁰ han aplicado la Ecuación 3.38 para obtener resultados con simulaciones estáticas en red de mezclas polímero-polímero, proponiendo

$$S_{col}(q) = \left(\sum_i \sum_j \exp[iq \cdot (r_i - r_j)] \delta(\phi_A - \phi_B)^i \delta(\phi_A - \phi_B)^j \right) L^{-3} \quad (3.39)$$

siendo L la longitud de arista de la caja utilizada en la simulación de Monte Carlo en red y,

$$\delta(\phi_A - \phi_B)^j = \phi_B^j - \phi_A^j - (\phi_B^j - \phi_A^j) \quad (3.40)$$

donde ϕ_A^j es la fracción en volumen de la componente A de la mezcla en el punto j de la red. Los sumatorios de la Ecuación 3.39 se extienden a todos los puntos de la red, lo que implica una clara dependencia con el tamaño de ésta, L^3 , o en definitiva, con el volumen dispersor teórico en la simulación.

En la presente Memoria se aplica de manera simple la Ecuación 3.39 al caso de una disolución polímero-disolvente. Para ello se plantea,

$$S_{col}(q) = \left(\sum_i \sum_j \exp[iq \cdot (r_i - r_j)] f_i f_j \right) L^{-3} \quad (3.41)$$

donde f_i y f_j son los llamados factores de contraste dados por

$$f_i \sim n_i - n_m \quad (3.42)$$

siendo n_i el índice de refracción del componente i, y n_m el índice de re-

fracción del medio. Los valores de estos índices de refracción en un sistema polímero-disolvente vienen dados por

$$\begin{cases} n_i = n_d \\ n_i = n_p \approx n_d + (\partial n / \partial \phi) \end{cases} \quad (3.43)$$

$$n_m \approx n_d + (\partial n / \partial \phi) \phi \quad (3.44)$$

El subíndice "d" se refiere a disolvente y "p" se refiere a polímero. Con las Ecuaciones 3.43 y 3.44 se pueden evaluar los factores de contraste y así, si el punto i se ocupa por disolvente, $f_i \sim -\phi$, y si se ocupa por polímero, $f_i \sim 1-\phi$. Además, estos factores de contraste son coherentes con los introducidos por Binder en la Ecuación 3.39, de forma que

$$f_i \sim \delta(\phi_p - \phi_d)^i \quad (3.45)$$

Naturalmente existe una relación entre el factor de dispersión colectivo y el factor de forma cuando la fracción en volumen de polímero tiende a cero.

$$\lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{1}{S_{col}(q)} = \frac{1}{N\phi S(q)} \quad (3.46)$$

3.3.3. Diagrama de Zimm.

La determinación del peso molecular, M , del polímero es una aplicación muy importante de la técnica de dispersión estática de luz. Dado que las medidas experimentales se realizan a concentración y ángulo de dispersión finitos y ambas variables afectan al factor de forma, Zimm⁸¹ desarrolló un método de doble extrapolación a valores de concentración y

ángulo cero, capaz de evaluar con gran precisión el valor del peso molecular de la macromolécula. Para ello se parte de la expresión

$$\frac{Kc(1+\cos^2\theta_d)}{R} = (1/N) (1 + 2A_2Mc + (q^2/3)\langle S^2 \rangle + \dots) \quad (3.47)$$

en la que K es una constante que reúne todas las características ópticas del sistema, R la relación de Rayleigh debida al soluto y A_2 el segundo coeficiente del virial osmótico. En la Ecuación 3.47, obtenida de la teoría de dispersión de luz aplicada a polímeros de forma arbitraria, aparece un doble desarrollo: en concentración (desarrollo del virial) y en ángulo de dispersión (desarrollo del inverso del factor de forma dado en la Ecuación 3.37). Si se extrapolan ambos desarrollos a valor cero de forma simultánea, la obtención del peso molecular es inmediata. Además, tras esta doble extrapolación se llega al caso límite en el que no se tienen interacciones, de manera que $KcN(1+\cos^2\theta_d)R^{-1}=1$. Imponiendo las mismas condiciones en la Ecuación 3.46, se obtiene que $N\phi_{col}^{-1}(0)=1$. De esta manera se explicita la conexión entre las magnitudes experimentales y de simulación para el estudio del diagrama de Zimm, que es

$$\frac{KcN(1+\cos^2\theta_d)}{R} = \frac{N\phi}{S_{col}(q)} \quad (3.48)$$

En general, para confeccionar el diagrama de Zimm se representa la magnitud $Kc(1+\cos^2\theta_d)R^{-1}$ frente a la variable combinada $\mu c + q^2$, donde μ es un parámetro arbitrario cuya misión es la de espaciar convenientemente los puntos experimentales representados. Las extrapolaciones se realizan en el diagrama de la siguiente forma: En primer lugar, los puntos correspondientes a las disoluciones de igual concentración se extrapolan a $q \rightarrow 0$, y los puntos correspondientes a un mismo ángulo de dispersión (con el mismo

valor de q) se extrapolan a $c \rightarrow 0$. Esto da lugar a dos curvas extrapoladas en el diagrama.

$$\left[\frac{Kc(1+\cos^2\theta_d)}{R} \right]_{q \rightarrow 0} = (1/M) (1 + 2A_2Mc + \dots) \quad (3.49)$$

$$\left[\frac{Kc(1+\cos^2\theta_d)}{R} \right]_{c \rightarrow 0} = (1/M) (1 + (q^2/3)\langle S^2 \rangle + \dots) \quad (3.50)$$

Ambas curvas tienen una ordenada en el origen común (de valor M^{-1}) que se obtiene de la extrapolación simultánea. Por otro lado, el ajuste lineal de las curvas extrapoladas permite determinar valores del radio de giro de la macromolécula, con la consiguiente información estructural, así como valores del segundo coeficiente del virial osmótico, que informan sobre las condiciones termodinámicas del sistema.

En la Figura 3.2 se muestra un ejemplo concreto de un diagrama de Zimm.

3.4. SEPARACION DE FASES EN SISTEMAS POLIMERO-DISOLVENTE. RELACION CON LA TECNICA DE DISPERSION DE LUZ.

Como ya se ha indicado anteriormente, para un determinado polímero a una temperatura dada, unos disolventes dan lugar a una única disolución (fase homogénea) mientras que otros sólo dan una disolución parcial (fase heterogénea con coexistencia de disolución y polímero hinchado).

En el presente apartado se analiza el equilibrio de fases en disoluciones poliméricas en el marco termodinámico de la teoría de campo medio dada por Flory-Huggins¹. Como punto de partida se utiliza la ecuación de la energía libre por cada punto de la red para una mezcla de polímero,

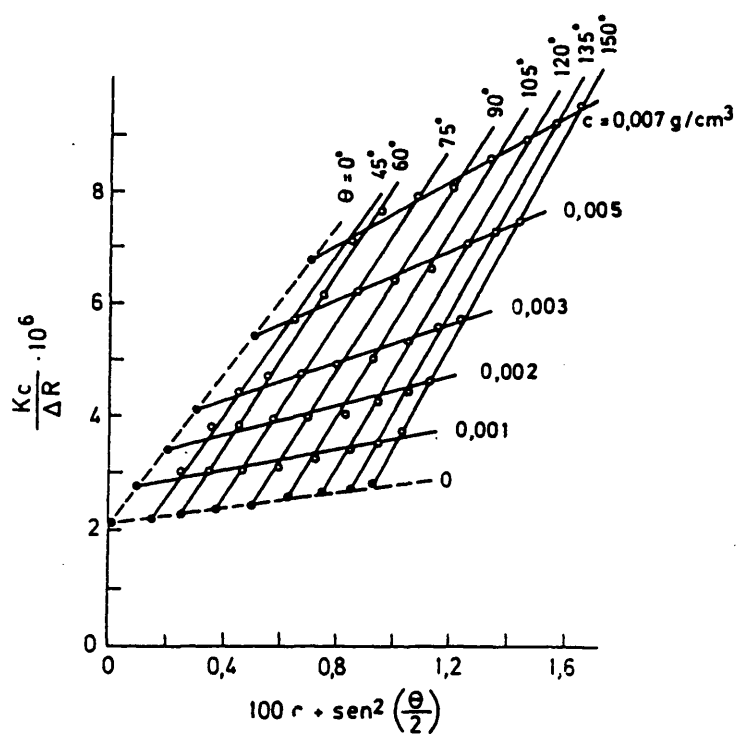


Figura 3.2.- Diagrama de Zimm del sistema poli(ácido L-láctico) en bromobenceno, obtenido a partir de la técnica de dispersión de luz ($\lambda_0=5461 \text{ \AA}$).

con un número de puntos de red por cadena N y fracción en volumen ϕ , y disolvente, con fracción en volumen $1-\phi$.

$$[F/(kT)]_{\text{punto}} = (\phi/N)\ln\phi + (1-\phi)\ln(1-\phi) + \chi\phi(1-\phi) \quad (3.51)$$

siendo χ el parámetro de interacción polímero-disolvente que representa el balance medio de interacciones polímero-disolvente y polímero-polímero, y que puede expresarse como,

$$\chi = 1/2 - \psi_1(1-\theta/T) \quad (3.52)$$

ecuación en la que se muestra explícitamente la dependencia del parámetro de interacción con la temperatura, y donde ψ_1 es una constante adimensional, mientras que θ es la temperatura que corresponde a las condiciones θ en la que estas interacciones son nulas, como se describió en el Capítulo anterior.

El problema de la separación de fases se discute desde el punto de vista de la energía libre introducida en la Ecuación 3.51. La propiedad fundamental es la curvatura de la representación de la energía libre teórica en función de la fracción en volumen de polímero, que se muestra en la Figura 3.3. Para $\chi=0$, o de valor muy cercano (Figura 3.3.A), la curva de esta representación es siempre convexa, ya que los efectos entrópicos son dominantes y se favorece la mezcla. Sin embargo, cuando χ es mayor que un cierto valor crítico, χ_c , que se define más adelante (Figura 3.3.B), aparece una región de curvatura negativa y se produce la separación de fases.

Otra forma de visualizar el problema es mediante el potencial químico de intercambio, definido como²

$$\mu = \frac{\partial[F/(kT)]}{\partial\phi} \quad (3.53)$$

La representación de esta magnitud se muestra en la Figura 3.4. Las isoter-
mas teóricas correspondientes a un sistema homogéneo se determinan por una
curva de pendiente positiva en cada punto (Figura 3.4.A). Esta pendiente
decrece cuando la temperatura de la isoterma disminuye. Así, se alcanza una
temperatura en la que dicha pendiente es nula en un punto. Tal temperatura
es la conocida como temperatura crítica, mientras que la isoterma corres-
pondiente es la isoterma crítica. Además, el punto de inflexión de pendien-
te nula es el punto crítico del sistema. El conocimiento de sus caracterís-
ticas críticas provee gran información sobre el diagrama de separación de
fases. Para temperaturas superiores a la crítica, el sistema se mantiene
homogéneo a cualquier concentración, mientras que para temperaturas infe-
riores a ella hay un intervalo de concentraciones $[\phi', \phi'']$ en el que el
sistema se separa en dos fases. Precisamente, en la separación de fases
para una temperatura dada el potencial químico de intercambio para las dos
fases coexistentes, ϕ' y ϕ'' , tiene el mismo valor. Además, los puntos que
constituyen la curva de separación de fases se obtienen por la regla de las
áreas de Maxwell (Figura 3.4.B). Este comportamiento teórico del potencial
químico está en concordancia cualitativa con los diagramas de fases experi-
mentales observados en disoluciones poliméricas, como el mostrado por líne-
as continuas en la Figura 3.5. Las líneas discontinuas de dicha figura
reflejan la separación de fases obtenida teóricamente de acuerdo con la
teoría del campo medio¹. Como se aprecia en la figura, la teoría del campo
medio no es capaz de predecir el comportamiento cuantitativo de la curva
experimental. Sin embargo, en la actualidad es la única teoría que da una
visión global del fenómeno de separación de fases en sistemas polímero-
disolvente (las teorías de renormalización dan resultados más exactos pero
no son capaces de abordarlo completamente, estudiando el fenómeno de forma
fragmentaria²).

Precisamente con $\mu=0$ se obtiene la curva representada en la Fi-

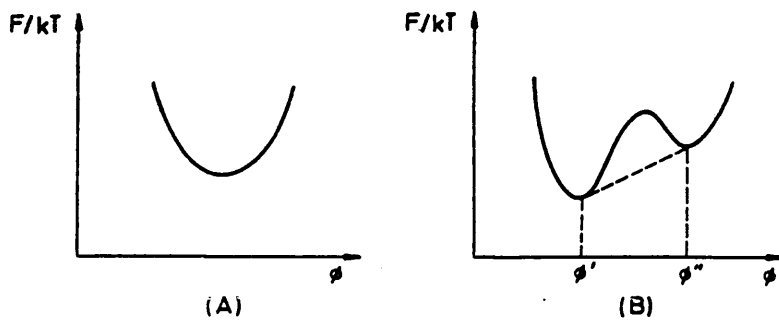


Figura 3.3.- Representación de la energía libre en función de la fracción en volumen de polímero. (A) Mezcla estable. (B) Mezcla inestable. Los puntos ϕ' y ϕ'' pertenecen a la curva de coexistencia entre fases.

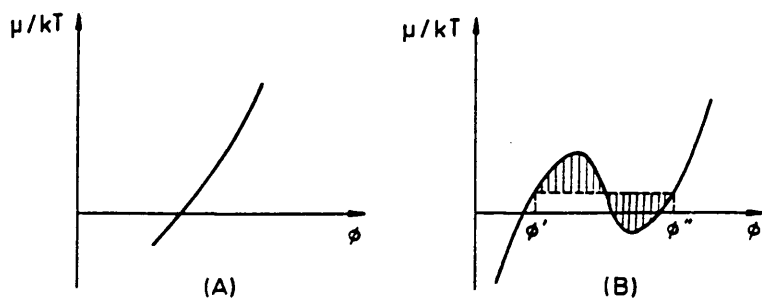


Figura 3.4.- Representación del potencial químico de intercambio frente a la fracción en volumen de polímero. (A) Mezcla estable. (B) Mezcla inestable. Los puntos ϕ' y ϕ'' pertenecen a la curva de coexistencia entre fases.

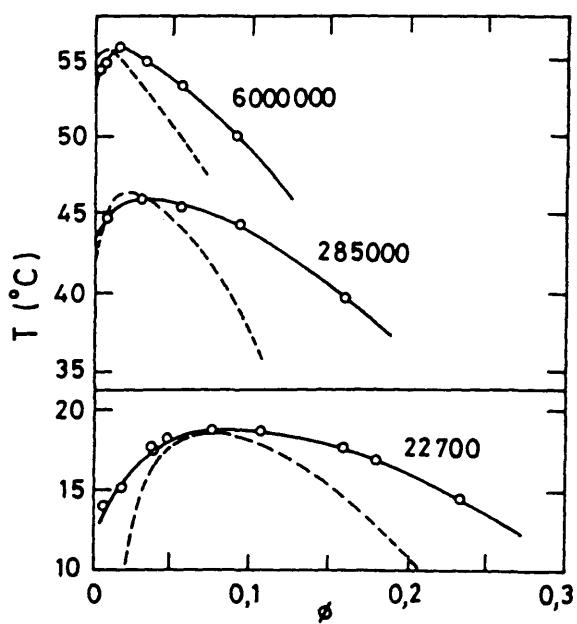


Figura 3.5.- Diagramas de fase para tres fracciones de poliisobutileno en diisobutilcetona (los números corresponden con los pesos moleculares de cada fracción). Las líneas continuas unen los puntos experimentales y las líneas a trazos se determinan mediante la teoría de campo medio.

gura 3.4. a partir de la que se determinan los puntos de la línea de coexistencia entre fases.

$$(1/N)(1 + \ln\phi) - [1 + \ln(1-\phi)] + \chi(1 - 2\phi) = 0 \quad (3.54)$$

El estado de equilibrio sólo se alcanza lentamente en sistemas muy concentrados de polímeros con alto peso molecular. Esto facilita ciertos experimentos de cruce en los que el sistema se lleva repentinamente desde la región de una fase a la región de dos fases. Dentro de la región de dos fases se define un cierto umbral, la llamada curva espinodal, más allá de la que el sistema de una fase se rompe espontáneamente en muchos pequeños dominios de fases separadas. Como ya se ha visto, la inestabilidad corresponde a la zona en la que la representación de la energía libre frente a la fracción en volumen de polímero es cóncava. Así, la curva espinodal se corresponde con los puntos de inflexión de esta representación, esto es, a la condición

$$\frac{\partial^2(F/kT)}{\partial \phi^2} = 0 \quad (3.55)$$

obteniéndose así la curva espinodal dada por la teoría del campo medio:

$$\frac{1}{N\phi} + \frac{1}{1-\phi} - 2\chi = 0 \quad (3.56)$$

El punto crítico siempre se corresponde con el valor mínimo de χ en la curva espinodal:

$$\frac{\partial^2(F/kT)}{\partial \phi^2} = 0 \quad (3.57)$$

con soluciones,

$$\phi_c = \frac{1}{1 + N^{1/2}} \quad (3.58)$$

$$\chi_c = \frac{(1 + N^{1/2})^2}{2N} \quad (3.59)$$

Como $1 \ll N$, estas expresiones se reducen a:

$$\phi_c \approx N^{-1/2} \quad (3.60)$$

$$\chi_c - 1/2 \approx N^{-1/2} \quad (3.61)$$

Mientras que la teoría de Flory-Huggins explica correctamente la variación del parámetro χ_c con N , los valores experimentales de ϕ_c no decrecen tan rápidamente con N como prevee la teoría. Así, los resultados experimentales conducen a una dependencia del tipo, $\phi_c \sim N^{-0.38}$, formulación que no se somete a ningún desarrollo teórico³.

De las expresiones obtenidas para χ_c mediante la teoría del campo medio se puede obtener la variación de la temperatura crítica, T_c , con el peso molecular del polímero (relacionado directamente con N). Para ello, si se iguala la expresión de χ_c dada en la Ecuación 3.59 con la correspondiente de la Ecuación 3.52, se llega a

$$1/T_c = 1/\theta \left[1 + \psi_1^{-1} [1/(2N) + 1/(N^{1/2})] \right] \quad (3.62)$$

donde la temperatura θ corresponde al valor asintótico de la temperatura crítica de un polímero de peso molecular infinito. También se puede igualar

la expresión de χ_c dada en la Ecuación 3.61 con la correspondiente de la Ecuación 3.52, obteniéndose

$$1/T_c \approx 1/\theta \left[1 + \psi_1^M (1/N^{1/2}) \right] \quad (3.63)$$

Aparte de otras consideraciones teóricas, la curva espinodal es muy interesante ya que se puede acceder a ella mediante experimentos de dispersión de luz.

$$S_{col}^{-1}(0) = \frac{\partial^2(F/kT)}{\partial \phi^2} \quad (3.64)$$

con $S_{col}(0)$ el factor de dispersión colectivo, introducido en la Ecuación 3.41, para un valor nulo del módulo del vector de dispersión. La Ecuación 3.64 surge de un cálculo completo de correlaciones entre partículas con el método de fase aleatoria², que consiste en una aplicación de métodos autoconsistentes a las propiedades de dos cuerpos, como las correlaciones pares entre las partículas.

3.5. PROPIEDADES DINAMICAS.

En este apartado se describe el tratamiento de propiedades dinámicas o de no equilibrio mediante el formalismo de la función de correlación temporal¹². Además, con ayuda de los modelos de cadena flexible para polímeros, introducidos en el apartado 2.3.1, y una vez analizadas sus propiedades estáticas en los apartados 3.1 a 3.4, se aborda el problema de modelar la dinámica de estos polímeros. Para esto se introduce el desarrollo teórico del modelo de Rouse¹³ para sistemas muy diluidos, y el del modelo de reptación^{2,14} para sistemas concentrados, que permiten la predicción aproximada de dichas propiedades dinámicas.

3.5.1. Funciones de Correlación Temporal.

En la década de los 50, Green y Kubo mostraron que los coeficientes fenomenológicos que describen muchos procesos de transporte y fenómenos dependientes del tiempo podían estudiarse con las llamadas funciones de correlación temporal⁸², que desempeñan un papel en la mecánica estadística del no equilibrio similar al de las funciones de partición en la mecánica estadística del equilibrio. Estas funciones de correlación temporal caracterizan el llamado movimiento browniano que, visto como un tipo de proceso estocástico, domina diversos fenómenos dependientes del tiempo en disoluciones de polímeros¹⁴.

Para introducir las funciones de correlación temporal se supone la medida de una propiedad física A de un sistema de partículas brownianas (que bien puede ser un sistema de polímero en disolución), siendo $A(t)$ su valor en el instante t . Normalmente $A(t)$ presenta frente a t un patrón de ruido como el mostrado en la Figura 3.6. La función de correlación temporal de esta magnitud, $C_{AA}(t)$, se define como

$$C_{AA}(t) = \langle A(t)A(t_0) \rangle = \lim_{t' \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{t' - t_0} \int_{t_0}^{t'} A(t'' + t)A(t'') dt'' \right] \quad (3.65)$$

expresada en los mismos términos que la Ecuación 2.20. La forma típica de $C_{AA}(t)$ se muestra en la Figura 3.7. En el instante inicial $t=t_0$ (una vez realizado el proceso de equilibrado que se estudia en el apartado 4.2), $C_{AA}(t_0)$ es positivo y su valor es el cuadrático medio del equilibrio, $\langle A^2 \rangle$. A medida que el tiempo aumenta, $C_{AA}(t)$ decrece hasta que $A(t)$ no está correlacionado con $A(t_0)$, de forma que $\langle A(t)A(t_0) \rangle = \langle A \rangle^2$. El tiempo característico con el que $C_{AA}(t)$ se aproxima al valor asintótico se denomina tiempo de correlación.

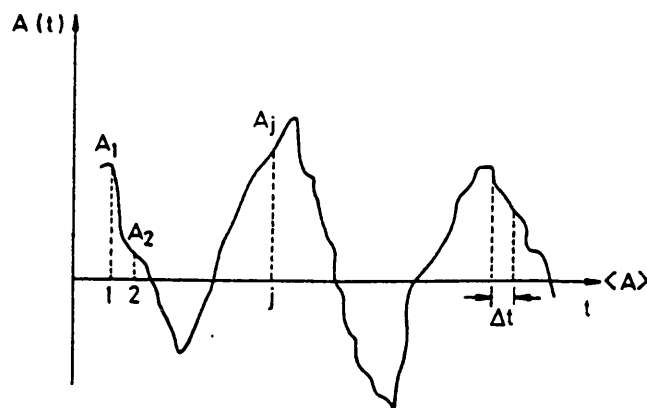


Figura 3.6.- Variación temporal de la propiedad de no equilibrio $A(t)$ en un sistema de partículas que se mueven en un fluido.

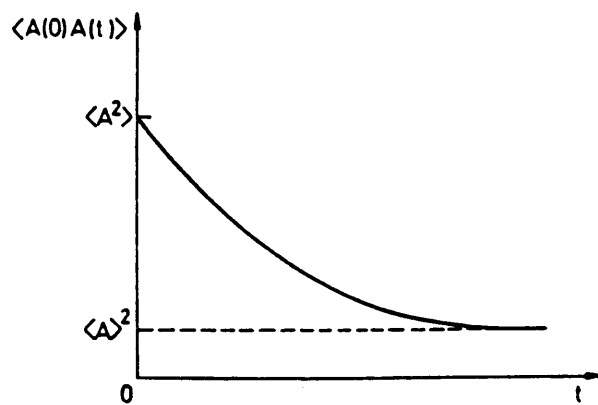


Figura 3.7.- Función de correlación temporal de la propiedad de no equilibrio $A(t)$.

La función de correlación temporal descrita por la Ecuación 3.65 se llama función de autocorrelación ya que expresa la correlación de la misma cantidad física a diferentes tiempos. También, se pueden definir funciones de correlación cruzadas en las que entran en juego diferentes magnitudes físicas como la dada por, $C_{AB}(t) = \langle A(t)B(t_0) \rangle$.

3.5.2. Modelo de Rouse para Una Cadena.

La forma natural de estudiar la dinámica de una cadena flexible es mediante la resolución del movimiento browniano de los eslabones correspondientes. Así, si se define la posición de los eslabones de cadena con las variables $\{R_1, \dots, R_N\} \equiv \{R_i\}$, la ecuación del movimiento de éstos viene dada mediante la expresión de Smoluchowski¹⁴:

$$\partial \psi / \partial t = \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial R_i} \sum_{j=1}^N H_{ij} \left[\psi \frac{\partial U}{\partial R_j} + kT \frac{\partial \psi}{\partial R_j} \right] \quad (3.66)$$

Esta expresión representa en realidad la ecuación de difusión del modelo, en la que ψ es la función de distribución del mismo, H es el tensor de movilidad y U es el potencial intramolecular del modelo. En la presente formulación no se han considerado campos externos de ningún tipo.

En forma matricial y sabiendo que el operador derivada parcial con respecto a R se representa como, $\nabla^T = (\nabla_0 \nabla_1 \dots \nabla_N)$, siendo el superíndice T indicativo del vector traspuesto, la Ecuación 3.66 se puede expresar como

$$\partial \psi / \partial t = \nabla^T H [\psi \nabla U + kT \nabla \psi] \quad (3.67)$$

En estas ecuaciones, el término $-kTv$ es la llamada fuerza difusiva, semejante a un valor estadístico promedio que sustituye a la fuerza fluctuante de la ecuación de Langevin¹². De esta manera, si se realiza la identificación $A(t) = -kTv$, cumple que su distribución es gaussiana¹⁴, y así

$$\begin{aligned}\langle A(t) \rangle &= 0 \\ \langle A(t)A(t') \rangle &= 2fkT\delta_{tt}.\end{aligned}\tag{3.68}$$

En el modelo de Rouse¹² se trata de resolver la ecuación de difusión para el caso de una cadena aislada de polímero. En él, no se consideran los efectos de volumen excluido (se resuelve para el modelo de cadena gaussiana introducido en el apartado 2.3.1) ni de interacción hidrodinámica (por lo que los términos que están fuera de la diagonal principal del tensor de movilidad son nulos). Así, el tensor de movilidad se define en el modelo como,

$$H = (1/\xi) I \tag{3.69}$$

donde ξ es el coeficiente de fricción de un eslabón.

El potencial de interacción entre eslabones del modelo de Rouse es armónico,

$$U = (K/2) \sum_{i=1}^N (R_i - R_{i-1})^2 \tag{3.70}$$

con la constante de fuerza, $K=3kT/b^2$. Este potencial es consistente con la distribución de distancias de equilibrio entre unidades vecinas seguida por el modelo de cadena gaussiana. Dado que en el desarrollo de Rouse se considera una cadena de este tipo (prescindiendo de cualquier otra clase de

interacción), la fuerza elástica que actúa sobre cada eslabón, $F = -\nabla U$, sigue la ley de Hooke,

$$\begin{aligned} F_1 &= K (R_1 - R_2) \\ F_i &= K (-R_{i-1} + 2R_i - R_{i+1}) \quad \text{si } 2 \leq i \leq (N-1) \\ F_N &= K (-R_{N-1} + R_N) \end{aligned} \quad (3.71)$$

o, equivalentemente¹²,

$$F = -K A R \quad (3.72)$$

donde $R^T = (R_1 \ R_2 \ \dots \ R_N)$ y A es la matriz de Rouse que representa la forma en que se unen los eslabones según la topología del modelo. En el caso de una cadena lineal su valor es:

$$A = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 & . & . & . & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 0 & . & . & . & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 & . & . & . & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 2 & . & . & . & 0 & 0 & 0 \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ 0 & 0 & 0 & 0 & . & . & . & -1 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & . & . & . & 0 & -1 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.73)$$

Una vez introducidas las condiciones del modelo, la ecuación de difusión se expresa,

$$\partial \Psi / \partial t = \xi^{-1} \nabla^T [K \Psi A R + k T \nabla \Psi] \quad (3.74)$$

El problema que plantea la Ecuación 3.74 es el del movimiento browniano de un sistema de osciladores acoplados. Para encontrar su solución se necesita transformar el sistema original de $3N$ coordenadas cartesianas en otro sis-

tema en el que las componentes de la velocidad están desacopladas (la aplicación de ξ^{-1} a los sumandos de la Ecuación 3.74 transforma vectores fuerza en vectores velocidad). El procedimiento habitual para tratar este tipo de sistemas consiste en encontrar unas coordenadas normales capaces de independizar los movimientos de la ecuación de difusión. Para ello, se transforma la matriz A en una matriz diagonal Λ de elementos λ_j , mediante una transformación de semejanza con una matriz apropiada Q . De esta manera⁶⁰,

$$Q^{-1} A Q = \Lambda \quad (3.75)$$

y si a_j es el autovector de A correspondiente al autovalor λ_j , la ecuación de valores propios es,

$$A a_j = \lambda_j a_j \quad j=0, \dots, (N-1) \quad (3.76)$$

y la matriz Q se forma por N vectores columna a_j . Una importante propiedad de la matriz A es la de poseer un autovalor nulo ya que su determinante es cero. Si se designa el autovalor nulo como λ_0 , su autovector a_0 es constante y corresponde a una traslación simple de la molécula en el espacio, como se indica más adelante en relación con el cálculo del coeficiente de difusión traslacional del centro de masas (cdm) de la cadena.

La matriz Q también permite transformar las coordenadas cartesianas R en las coordenadas normales u :

$$\begin{aligned} R &= Q u \\ u &= Q^{-1} R \end{aligned} \quad (3.77)$$

con $u^T = (u_1 \ u_2 \ \dots \ u_N)$. Siguiendo las reglas usuales de transformación de derivadas parciales

$$\begin{aligned} \nabla &= (Q^{-1})^T \nabla_u \\ \nabla^T &= \nabla_u^T Q^{-1} \end{aligned} \quad (3.78)$$

donde ∇_u es el operador derivada parcial con respecto a u . Por último, la ecuación de difusión se transforma en

$$\partial \psi / \partial \tau = \xi^{-1} \nabla_u^T [K \lambda u \psi + k T \nabla_u \psi] \quad (3.79)$$

ecuación de movimientos independientes ya que también lo son las diferentes fuerzas difusivas (Ecuación 3.68). Para resolver la Ecuación 3.79 es necesario obtener los resultados de la Ecuación 3.76. Así, los autovalores son⁴²,

$$\lambda_j = 4 \text{sen}^2 \left[\frac{\pi j}{2N} \right] \quad j=0, \dots, (N-1) \quad (3.80)$$

o, también, si $j \ll N^{83}$

$$\lambda_j = \frac{\pi^2 j^2}{N^2} \quad (3.81)$$

Las funciones propias normalizadas asociadas son⁸⁴,

$$a_j = [(2-\delta_{j0})/N]^{1/2} \sum_{i=1}^N \cos[(i-1/2)\pi j/N] \quad j=0, \dots, (N-1) \quad (3.82)$$

De esta manera, las coordenadas normales se pueden expresar como

$$u_j = [(2-\delta_{j0})/N]^{1/2} \sum_{i=1}^N \cos[(i-1/2)\pi j/N] R_i \quad (3.83)$$

y las podemos referir a un origen de coordenadas interno de la cadena⁸⁵

$$u_j = [(2-\delta_{j0})/N]^{1/2} \sum_{i=1}^N \cos[(i-1/2)\pi j/N] (R_i - R_1) \quad (3.84)$$

ya que sólo interesan los movimientos internos de la cadena y no su desplazamiento global. Tales coordenadas representan el movimiento local de trozos de cadena que poseen N/j eslabones.

En la resolución de la ecuación de difusión de variables separadas (Ecuación 3.79), aparecen los llamados tiempos de relajación de las coordenadas normales, que se definen como

$$\tau_j = \frac{F}{K\lambda_j} \quad (3.85)$$

Sustituyendo el valor de K y el de λ_j dado por la Ecuación 3.81.

$$\tau_j = \frac{N^2 \xi b^2}{3\pi^2 k T j^2} \quad (3.86)$$

Una vez resuelto el problema del movimiento browniano acoplado, mediante el uso de coordenadas normales, se analizan las predicciones de la teoría de Rouse para algunas propiedades dinámicas de gran interés en el estudio de polímeros, como son: el coeficiente de difusión traslacional del cdm de la cadena, la función de correlación temporal de las coordenadas normales o de Rouse y la función de correlación temporal del vector distancia extremo-extremo.

El coeficiente de difusión traslacional del cdm viene dado por definición¹⁴,

$$D_{\text{cdm}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle (R_{\text{cdm}}(t) - R_{\text{cdm}}(0))^2 \rangle \quad (3.87)$$

Dado que aplicando la Ecuación 3.83 con $j=0$ se obtiene

$$u_0 = (1/N^{1/2}) \sum_{i=1}^N R_i \quad (3.88)$$

y, de acuerdo a la definición de R_{cdm} ,

$$u_0 = N^{1/2} R_{\text{cdm}} \quad (3.89)$$

El promedio que aparece en la Ecuación 3.87 se obtiene como

$$\langle (R_{\text{cdm}}(t) - R_{\text{cdm}}(0))^2 \rangle = (1/N) \langle (u_0(t) - u_0(0))^2 \rangle = 6 \frac{kT}{N\xi} t \quad (3.90)$$

siendo la predicción de la teoría de Rouse para el coeficiente de difusión traslacional del cdm,

$$D_{\text{cdm}} = \frac{kT}{N\xi} \quad (3.91)$$

La función de correlación temporal de las coordenadas de Rouse se define como,

$$\rho_j = \langle u_j(t) \cdot u_j(0) \rangle \quad (3.92)$$

Su evaluación conduce a¹⁴,

$$\rho_j = \langle u_j(0)^2 \rangle \exp(-t/\tau_j) \quad (3.93)$$

siendo τ_j el tiempo de relajación de la coordenada j de Rouse dado en las Ecuaciones 3.85 y 3.86. Además⁹⁶ $\langle u_j(0)^2 \rangle = b^2/\lambda_j$, expresión que, mediante la Ecuación 3.81, se transforma en,

$$\langle u_j(0)^2 \rangle = \frac{b^2 N^2}{\tau^2 j^2} \quad (3.94)$$

Una definición análoga a la dada en la Ecuación 3.92 se encuentra para la función de correlación temporal del vector distancia extremo-extremo:

$$\rho_R = \langle R(t) \cdot R(0) \rangle \quad (3.95)$$

con R el vector distancia extremo-extremo definido en la Ecuación 3.1. El desarrollo de la Ecuación 3.95 lleva a¹⁴,

$$\rho_R = N^2 b^2 \sum_{j=1,3,\dots} [16/(\tau^2 j^2)] \exp(-t j^2/\tau_1) \quad (3.96)$$

lo que indica que el movimiento del vector distancia extremo-extremo está gobernado principalmente por el primer modo de Rouse, u_1 . Si se define el tiempo de relajación rotacional τ_r como el tiempo de relajación de la mayor contribución en la función ρ_R ,

$$\rho_R \sim \exp(-t/\tau_r) \quad (3.97)$$

se encuentra que $\tau_r \approx \tau_1$.

En las Ecuaciones 3.86, 3.91, 3.93 y 3.97 se muestran las predicciones encontradas por el modelo de Rouse para diversas propiedades dinámicas. Concretamente, el mayor interés estriba en la dependencia de tales propiedades con el número de eslabones N de la cadena (que, como es sabido, es proporcional al peso molecular M del polímero). Con el modelo de Rouse se han obtenido, $D_{\text{cdm}} \sim M^{-1}$ y $\tau_r \sim M^2$, resultados que responden al caso concreto del modelo de cadena gaussiana (ya que todos los cálculos se realizan a partir de la resolución de la Ecuación 3.79). Sin embargo, tales valores no son concordantes con los resultados experimentales en condiciones θ , $D_{\text{cdm}} \sim M^{-1/2}$ y $\tau_r \sim M^{3/2}$. Evidentemente, la discrepancia se debe a que el modelo de Rouse no incorpora el efecto de la interacción hidrodinámica. Así, se trata de un modelo dinámico sencillo, pero no realista, que permite la comparación directa de los resultados obtenidos en la simulación de polímeros en redes para disoluciones diluidas.

Los métodos basados en leyes de escala permiten encontrar la funcionalidad de estas propiedades en cualquier condición de disolvente. De manera que se obtienen las relaciones, $D_{\text{cdm}} \sim M^{-1}$ y $\tau_r \sim M^{1+2\nu}$, siendo ν el exponente crítico introducido en el apartado 3.1.

3.5.3. Modelo de Reptación para Sistemas No Diluidos.

En el presente apartado se describe la dinámica de sistemas concentrados de polímero. Estos sistemas muestran la combinación de comportamientos viscoso y elástico, y aunque han sido cuidadosamente analizados desde el punto de vista experimental⁸⁷, son peor comprendidos desde el teórico⁸⁸. En este contexto se debe considerar un nuevo e importante efecto: el llamado efecto de enmarañamiento que consiste en la imposibilidad de cruce de una cadena de polímero a través de otra. Para polímeros

lineales, esta restricción topológica no afecta las propiedades estáticas ya que todas las configuraciones son accesibles. Sin embargo, sí afecta seriamente las propiedades dinámicas ya que impone restricciones en el movimiento de los polímeros. Debido a la extrema dificultad de introducir una teoría rigurosa para explicar esta interacción topológica, el problema se ha tratado de resolver por medio del llamado modelo de tubo. Este, que ofrece una base sólida para el estudio de la dinámica de cadenas en una red⁸⁹, es bastante adecuado para explicar muchas propiedades dinámicas de polímeros enmarañados⁹⁰.

El modelo de tubo supone que, debido a las restricciones topológicas, el movimiento de una cadena está confinado a la región del tubo formada por los polímeros circundantes. En este sentido, de Gennes estudió el movimiento browniano de una cadena a lo largo de una red fija (Figura 3.8). Su idea fue la de confinar el movimiento de la cadena a la región del tubo, mostrada en la figura.

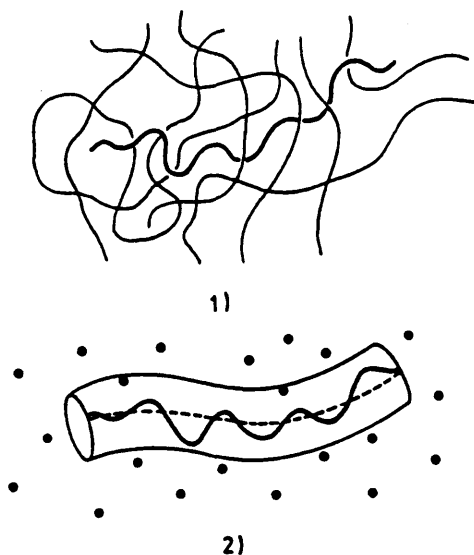


Figura 3.8.- Modelo de tubo en un sistema polimérico enmarañado.

En una escala de tiempos cortos el movimiento del polímero aparece como una reptación alrededor del camino primitivo o cadena primitiva, definido como el camino más corto capaz de conectar los dos extremos de la cadena con la misma topología que ésta muestra con respecto a los obstáculos. En una escala de tiempos mayores, la forma del camino primitivo cambia cuando el polímero se mueve, creándose y destruyéndose los extremos de dicho camino. Ya que generalmente el interés se centra en el estudio del movimiento a grandes valores del tiempo, se pueden despreciar las fluctuaciones a tiempos pequeños y estudiar sólo la evolución temporal de la cadena primitiva. De esta manera, la dinámica de la cadena primitiva se centra en tres suposiciones: desprecia las fluctuaciones de su contorno, se mueve mediante un movimiento de reptación en el que se crea una nueva parte de la cadena en un extremo desapareciendo en el otro, y supone que la conformación de la cadena primitiva llega a ser gaussiana. Con estas premisas y haciendo uso de una descripción probabilística⁹⁹ se pueden evaluar las previsiones del modelo de reptación para las propiedades dinámicas. El valor obtenido para la función de correlación temporal del vector distancia extremo-extremo es:

$$\tau_r = \frac{\xi N^2 b^4}{\pi^2 k T a^2} \quad (3.98)$$

siendo a la longitud del paso de la cadena primitiva.

Sin embargo, la descripción probabilística se vuelve demasiado compleja al evaluar otros tipos de funciones de correlación temporal. Un método más general introducido por Doi y Edwards⁹⁰, se basa en una simple ecuación matemática para la dinámica de reptación. Si $\Delta \mathbf{f}(t)$ es la distancia que se desplaza la cadena primitiva en un intervalo de tiempo entre t y $t+\Delta t$, entonces

$$R(s, t + \Delta t) = R(s + \Delta f(t), t) \quad (3.99)$$

y $R(s, t)$ es la posición del segmento s de la cadena primitiva en el tiempo t . La Ecuación 3.99 establece que si la cadena se mueve la distancia $\Delta f(t)$ a lo largo de sí misma, el segmento s llega al punto donde estuvo el segmento $s + \Delta f(t)$ en el tiempo t , como se indica en la Figura 3.9.

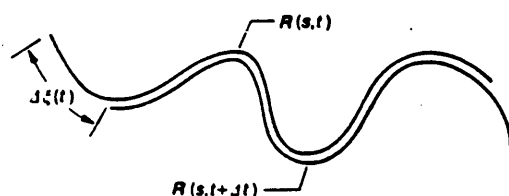


Figura 3.9.- Evolución temporal de la cadena primitiva.

Con esta metodología se evalúa el coeficiente de difusión traslacional del cdm de la cadena.

$$D_{\text{cdm}} = \frac{kT a^2}{3N^2 \zeta b^2} \quad (3.100)$$

Las dependencias encontradas en las Ecuaciones 3.98 y 3.100 de las propiedades dinámicas con el peso molecular muestran el efecto de las restricciones topológicas en el movimiento de las cadenas de polímero.

Aunque en los sistemas concentrados de polímeros todas las cadenas se mueven simultáneamente, lo que modifica la forma del tubo, la descripción realizada para la reptación permanece. Así, se estudia el movimiento de una determinada cadena dentro del sistema. El movimiento en dirección perpendicular al esqueleto de cadena encuentra muchas otras que lo

impiden. Es más fácil el movimiento en la dirección del contorno de la cadena, de ahí que sea plausible la suposición de confinar a la cadena en la región del tubo y que su mejor modo de moverse sea la reptación.

El modelo de tubo representa dos situaciones: por un lado, un desplazamiento pequeño de la cadena conserva los alrededores como en el caso de un líquido, caracterizados por una viscosidad que determina un cierto coeficiente de fricción, y por otro, no es posible un desplazamiento grande en una dirección arbitraria, ya que eso puede distorsionar muchas cadenas circundantes. Debe existir una longitud característica que distinga los dos casos. Esta longitud es el parámetro de longitud de paso, a , antes introducido, que coincide aproximadamente con el diámetro del tubo.

Lo anterior es un esquema simplificado de la dinámica de una cadena de polímero en sistemas condensados. Según éste, si la escala de la longitud característica del movimiento es menor que a , la dinámica se gobierna por el modelo de Rouse, mientras que si es mayor que a , la dinámica se somete a la reptación.

El comportamiento de pequeña escala de tiempos se sustenta por diferentes observaciones experimentales en el campo de propiedades visco-elásticas^{87,88}, relajación dieléctrica⁹¹ y dispersión de neutrones^{92,93}, siempre que el peso molecular del polímero sea menor que un cierto valor.

También existe evidencia experimental que apoya la dinámica de reptación. Así, medidas del coeficiente de difusión traslacional de cadenas marcadas en sistemas condensados, confirman los resultados de la Ecuación 3.100 usando diferentes técnicas experimentales⁹⁴. Sin embargo, en los últimos años se han encontrado diferentes exponentes de escala con pesos moleculares más altos⁹⁵, de manera que el problema de la dependencia del peso molecular con el coeficiente de difusión traslacional no está completamente resuelto.

Por otro lado, el comportamiento experimental del tiempo de relajación del vector distancia extremo-extremo conduce a un exponente⁹⁷ de $\tau_r \sim M^{2.4}$, que aunque cercano, no es el mismo que el encontrado en la Ecuación 3.98. No obstante, también existen experimentos⁹⁶ que confirman dicha ecuación.

Añadida a esta controversia surgen las predicciones del modelo de reptación a la dinámica de polímeros cíclicos. Ya que en la reptación el movimiento de los extremos de la cadena es de gran importancia, los ciclos, que carecen de ellos, deberían moverse más despacio que las cadenas lineales. Sin embargo, los resultados experimentales no parecen coincidir con esta idea y muestran que los anillos en fase condensada están menos enmarañados que las cadenas lineales⁹⁷.

Si bien, la dinámica de reptación es la más usada para el estudio de sistemas densos de polímeros por su relativa sencillez, existen otras teorías analíticas que, sin embargo, tampoco han resuelto el mecanismo del movimiento de la cadena. Se necesita más trabajo teórico y experimental para confirmar si el modelo de tubo es el correcto o no. Por todo ello, el campo de la dinámica de polímeros en fase condensada está particularmente abierto a nuevas teorías.

3.5.4. Dispersión Dinámica de Luz.

La dispersión dinámica de luz es una de las técnicas experimentales más importantes en el estudio de propiedades de no-equilibrio de sistemas de macromoléculas en disolución. Se ocupa del análisis de los movimientos, relativamente lentos, que forman parte de la dinámica macromolecular¹³.

Referidos a los experimentos de dispersión estática de luz, los de dispersión dinámica utilizan un volumen dispersivo mucho menor y unos tiempos de detección considerablemente reducidos⁹⁸. En el caso de la dispersión dinámica de luz, se analizan las fluctuaciones que presenta la intensidad de luz dispersada. En general, estas fluctuaciones no sólo se deben a la variación del número de moléculas contenidas en el volumen de dispersión, sino que también a la de la densidad local de eslabones pertenecientes a una o varias moléculas. Así, las fluctuaciones contienen información sobre movimientos globales e internos de las macromoléculas.

El estudio con esta técnica experimental de la dinámica del movimiento de una cadena de polímero, se realiza evaluando la función de correlación temporal de la luz dispersada, $C(t)$, con un correlador digital⁷⁶.

$$C(t) = \frac{\langle I(0)I(t) \rangle}{\langle I^2(0) \rangle} \quad (3.101)$$

La función $C(t)$ se puede reescribir en términos de la amplitud del campo eléctrico, $E(t)$, asociado con la luz dispersada. La forma no normalizada, $G^{(2)}$, es

$$G^{(2)} = \langle I(0)I(t) \rangle = \langle E(0)E^*(0)E(t)E^*(t) \rangle \quad (3.102)$$

que normalizada se expresa como $g^{(2)}(t)$. Cuando la luz se dispersa por un gran número de partículas, se puede utilizar la estadística gaussiana para explicar las fluctuaciones en su intensidad, y se obtiene

$$g^{(2)}(t) = 1 + |g^{(1)}(t)|^2 \quad (3.103)$$

o relación de Siegert, en la que

$$g^{(1)}(t) = \frac{\langle E(0)E^*(t) \rangle}{\langle E(0)E^*(0) \rangle} \quad (3.104)$$

Si se considera una disolución diluida de moléculas de polímero idénticas, compuestas cada una por N eslabones, el factor $g^{(1)}(t)$ se suele expresar mediante el llamado factor de estructura dinámico¹²,

$$S(q,t) = (1/N^2) \left\langle \sum_i^N \sum_j^N \exp[iq \cdot (r_i(t) - r_j(0))] \right\rangle \quad (3.105)$$

donde $S(q,0)$ coincide con el factor de estructura estático, $S(q)$, introducido en la Ecuación 3.33.

En el caso de que las cadenas de polímero sean pequeñas comparadas con la longitud de onda de la luz empleada en el experimento, las macromoléculas se consideran como puntos únicos de dispersión. En estas condiciones, la teoría del movimiento browniano predice que

$$g^{(1)}(t) \sim \exp(-q^2 D_t t) \quad (3.106)$$

con D_t el coeficiente de difusión traslacional que da cuenta del desplazamiento global de la macromolécula.

Sin embargo, si las interferencias intramoleculares debidas a diferentes partes de la macromolécula son importantes (cosa que ocurre cuando el tamaño del polímero es del orden de $1/q$, de manera que $x \gg 1$), los movimientos internos pueden afectar la distribución espectral de la luz dispersada. De esta forma, la función $g^{(1)}(t)$ no sigue un comportamiento monoexponencial, sino que muestra una caída más lenta que contiene la información de los diferentes movimientos intramoleculares del polímero.

Pecora^{9a} desarrolló una aproximación teórica al problema de la evaluación de $S(q,t)$ mediante la teoría dinámica de Rouse introducida en el

apartado 3.5.2, obteniendo

$$S(q, t) = (1/N^3) \exp(-q^2 D_t) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \exp(-(q^2/6) \langle u_k^2 \rangle_e) \times \\ [Q_{jk}^2 + Q_{ik}^2 - 2Q_{ik}Q_{jk} \exp(-t/\tau_k)] \quad (3.107)$$

donde $\langle u_k^2 \rangle_e$ viene dado por la Ecuación 3.94 y τ_k son los tiempos de relajación analizados en el estudio de la función de correlación temporal de las coordenadas normales (apartado 3.5.2).

Si en la Ecuación 3.107 se desarrolla en serie, en torno a la variable x , se llega a⁹⁹

$$S(q, t) = \exp(-q^2 D_t) \left[S_0(x) + S_{1,2}(x) \exp(-t/\tau_2) + \right. \\ \left. S_{2,11}(x) \exp(-2t/\tau_1) + S_{2,22}(x) \exp(-2t/\tau_2) + S_{4,1111}(x) \exp(-4t/\tau_1) \right] \quad (3.108)$$

fórmula en la que los valores de los coeficientes preexponenciales dependen considerablemente de x , habiendo sido tabulados por Perico y col.¹⁰⁰ a distintos valores del parámetro hidrodinámico h^* introducido en el apartado 3.2. Para $x < 2,5$ sólo los dos primeros términos del desarrollo tienen importancia en la práctica, especialmente el primero. Sin embargo, para $x \geq 3$ los tiempos de relajación de los movimientos intramoleculares comienzan a contribuir apreciablemente.

En el caso de disoluciones concentradas de polímeros, el factor de estructura dinámico depende de una única exponencial cuando se consideran pequeños valores del tiempo, de manera que

$$S(q, t) \sim \exp(-\Gamma_q t) \quad (3.109)$$

con Γ_q la constante de decaimiento, cuyos valores vienen dados en dos casos límites como,

a) Para $x \gg 1$

$$\Gamma_q = \frac{kT}{16\eta_0} q^3 \quad (3.110)$$

expresión confirmada por medio de experimentos de dispersión de neutrones¹⁰¹.

b) Para $x \ll 1$

$$\Gamma_q = \frac{kT}{6\pi\eta_0 d} q^2 \quad (3.111)$$

siendo d la longitud de correlación de la subunidad gaussiana. En la Ecuación 3.111 se aprecia la misma dependencia de Γ_q con q que la encontrada en la Ecuación 3.106 para disoluciones diluidas. De hecho, la Ecuación 3.111 se suele escribir

$$\Gamma_q = D_{ap} q^2 \quad (q \rightarrow 0) \quad (3.112)$$

que define el coeficiente de difusión aparente, D_{ap} , en todo el intervalo de concentraciones. Así, en disoluciones diluidas este coeficiente coincide con el coeficiente de difusión traslacional del cdm, D_{cdm} , introducido en la Ecuación 3.87, mientras que en disoluciones concentradas su valor viene dado por el llamado coeficiente de difusión cooperativa:

$$D_{coop} = \frac{kT}{6\pi\eta_0 d} \quad (3.113)$$

Este coeficiente de difusión cooperativa, D_{coop} , no tiene ninguna relación con el coeficiente de difusión traslacional del cdm. Además, mientras D_{cdm}

disminuye con la concentración debido a los enmarañamientos moleculares, D_{coop} aumenta con ella ya que la fuerza restauradora de las fluctuaciones de concentración es mayor al crecer ésta¹⁴. Experimentalmente se ha encontrado que el exponente de la relación, $D_{coop} \sim c^y$, está entre 0,5 y 0,75¹⁰².

Sin embargo, mientras el comportamiento de la dispersión dinámica de luz de disoluciones de polímero concentradas se comprende bastante bien para pequeños valores del tiempo, la teoría no está desarrollada en todo el intervalo de tiempos. Experimentalmente se ha visto que en algunos sistemas el factor de estructura dinámico no decrece de forma monoexponencial, teniendo un lento decaimiento¹⁰³. Este comportamiento a valores grandes del tiempo se relaciona con la interacción topológica introducida en el apartado 3.5.3, y aún no se tiene una teoría cuantitativa del mismo.

4. DESARROLLO PRACTICO DEL METODO DE CALCULO.

En el presente Capítulo se analizan los diferentes procedimientos utilizados para el desarrollo práctico del algoritmo de cálculo. Con él, se obtienen las distintas propiedades estáticas y dinámicas de interés, cuyas expresiones fueron introducidas en el Capítulo 3. También se analizan los diferentes métodos numéricos empleados para elaborar convenientemente dichos resultados.

Aunque la exposición y discusión detallada de los resultados se realiza en los Capítulos siguientes, en éste se introducen algunas representaciones de resultados previos sin elaborar, adecuadas para la comprensión de los distintos métodos numéricos utilizados para la obtención de las propiedades de interés de este trabajo.

4.1. MODELO DE CADENA FLEXIBLE EMPLEADO EN LA SIMULACION.

El modelo de simulación de polímeros en red está compuesto de n cadenas de polímero cada una de las cuales se constituye por N subunidades gaussianas o eslabones, situados en los nudos de una red cúbica simple de longitud de arista L , con condiciones periódicas que se analizan en el apartado 4.3. La longitud de la caja de simulación utilizada sigue la ecuación

$$L = 2N^{1/2} + 5 \quad (4.1)$$

en concordancia con procedimientos previamente establecidos^{104,105} para prevenir autoenmarañamientos de la cadena de naturaleza artificial. Los parámetros introducidos se usan para definir la llamada fracción en volumen, fracción de ocupación o concentración

$$\phi = nN/L^3 \quad (4.2)$$

siendo nN el número de puntos de la red ocupados por polímero y L^3 el número total de puntos de la red.

La cadena de polímero se representa en el modelo mediante un Camino Autoevitante de $N-1$ pasos de longitud unidad. Por simplicidad, cada uno de estos pasos se denomina enlace. Además, los puntos de la red se numeran como cero si está ocupado por una unidad de disolvente, o con una cierta cifra que indica el eslabón y la cadena a la que pertenece en caso de estar ocupado por polímero¹⁰⁶.

4.1.1. Movimientos de Cadena en una Simulación de Equilibrio.

El modelo de cadena no queda totalmente descrito sin mencionar las interacciones entre los eslabones. En el caso del estudio de propiedades de equilibrio, las interacciones entre eslabones de polímero se describen por un potencial de vecinos más próximos no enlazados. Así, se introduce un parámetro atractivo, ϵ/kT , siempre que la distancia entre dos eslabones no consecutivos sea la unidad. Los eslabones separados por distancias superiores a la unidad no interaccionan ($\epsilon/kT=0$). Además, no está permitida la ocupación múltiple de un punto de la red en ningún caso, de acuerdo a la condición de Camino Autoevitante que se analizó en el apartado 2.3.1.

Para determinar las propiedades físico-químicas de estas cadenas de polímero, se introduce un algoritmo portador de un juego de movimientos elementales de la red (procesos estocásticos). Con ellos se procede a efectuar cambios en el sistema que conducen a nuevas configuraciones, aceptadas o no mediante un muestreo de Metropolis²³. El criterio de aceptación de

configuraciones es tal que asegura, tras unos pasos de simulación, una distribución de las mismas próxima a la canónica, así como el cumplimiento del Principio de Balance Detallado. Tales cambios en el sistema vienen asociados a variaciones energéticas (Ecuación 2.11). La nueva configuración es aceptada siempre que el factor de Boltzmann, $\exp(-\Delta H/kT)$, sea mayor que un número aleatorio elegido uniformemente en el intervalo (0,1). En caso de no cumplirse esta condición, la nueva configuración se rechaza, contabilizándose una vez más en los promedios la configuración antigua.

El juego de movimientos que se utiliza es una mezcla de algoritmos del tipo de Saltos Locales y de Reptación. Este último movimiento se introduce para conseguir una más rápida relajación de la cadena hacia la situación de equilibrio²⁴. El algoritmo de Saltos Locales que se selecciona es el introducido por Crabb y Kovac¹⁰⁷ que, dentro de su simplicidad, usa el movimiento de manivela de 90° utilizado para generar nuevos vectores de enlace en el interior de la cadena¹⁷.

De esta manera, los movimientos con los que se cuenta en las simulaciones de equilibrio son:

1) Movimientos de eslabones extremos de la cadena.

- a) Movimientos terminales o de final, donde sólo son posibles movimientos de 90° a puntos vacantes.
- b) Movimientos de reptación, donde se produce la desaparición de un eslabón en un extremo de la cadena y la aparición en el contrario, dando la idea de un movimiento colectivo de la cadena a lo largo de su contorno original.

2) Movimientos de eslabones interiores de la cadena.

- a) Movimientos de flexión, en los que el eslabón seleccionado, situado entre dos enlaces que forman un ángulo de 90°, pasa a ocupar la posición opuesta de la diagonal del cuadrado del que forman parte ambos enlaces.

b) Movimientos de manivela de 90° de tres enlaces situados en tres lados de un cuadrado con dirección elegida con igual probabilidad, en los que se produce el movimiento de dos eslabones simultáneamente. El conjunto de movimientos descrito se muestra en la Figura 4.1 .

4.1.2. Movimientos de Cadena en una Simulación Dinámica.

En esta Memoria sólo se aborda el estudio de la dinámica del modelo con un parámetro de interacción de valor, $\epsilon/kT=0$, que representa la situación de un sistema polimérico en un buen disolvente en el caso del modelo de Camino Autoevitante (también se obtienen algunos resultados para una cadena con el modelo de Camino Aleatorio, que dan idea de un sistema polimérico en condiciones θ). El hecho de no realizar un estudio dinámico para diferentes condiciones del disolvente o valores de la temperatura se debe a que, mientras para el estudio de las propiedades de equilibrio se calcula la probabilidad de transición para los cambios configuracionales mediante el muestreo de Metropolis²⁹, en el caso de la simulación dinámica no está demasiado claro como desarrollar un Monte Carlo con el modelo del Camino Autoevitante con parámetro de interacción atractivo. Si bien algunas simulaciones previas^{108,109} han propuesto el método de Glauber¹¹⁰ como alternativa para realizar el muestreo, queda mucho trabajo por desarrollar en este sentido. En cualquier caso, se necesita un método en el que las configuraciones se vayan generando de acuerdo a un criterio energético que conduzca al sistema hacia el estado canónico siguiendo un camino correcto desde el punto de vista dinámico, similar al que determinaría la resolución de las ecuaciones del movimiento en el caso de una simulación por el método de Dinámica Molecular.

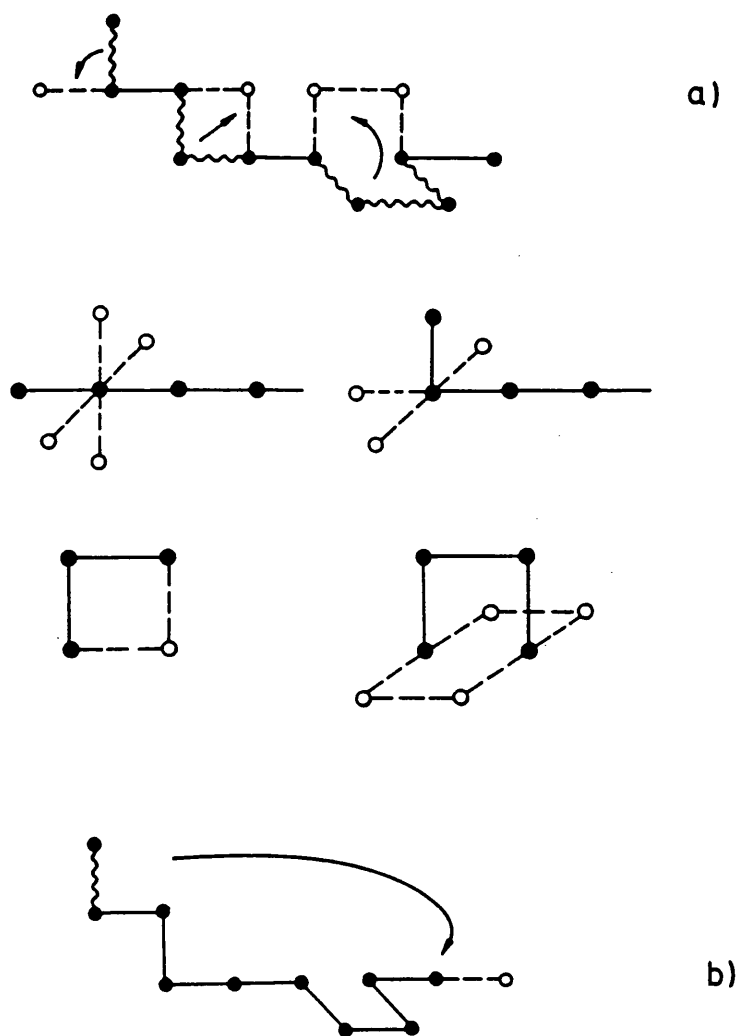


Figura 4.1.- Movimientos elementales en la red cúbica simple utilizados en las simulaciones de equilibrio del presente trabajo.

El juego de movimientos que se plantean para los cambios configuracionales en la dinámica es ligeramente diferente al utilizado en el apartado anterior. En el estudio de la dinámica del sistema polimérico se deben utilizar movimientos de uno o, a lo sumo, dos eslabones, realistas desde el punto de vista molecular. De esta manera, un movimiento colectivo como el de reptación no es aplicable en el campo de la dinámica, ya que distorsionaría los movimientos internos y globales de la cadena.

Para la determinación de las propiedades dinámicas se utiliza un grupo de movimientos consistente en movimientos terminales de 90° , movimientos de flexión y movimientos de manivela de 90° , análogos a los introducidos en las simulaciones de equilibrio, y además un nuevo movimiento: el movimiento final de manivela de 90° con dirección elegida con igual probabilidad, que se muestra en la Figura 4.2. Este nuevo movimiento se aplica sobre los eslabones contiguos a los extremos e implica un movimiento simultáneo de dos eslabones, útil para aumentar el número de posibles cambios, con el fin de compensar de alguna manera la disminución de eficiencia debida a la no utilización de reptaciones.

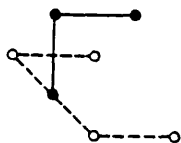


Figura 4.2.- Movimiento final de manivela de 90° introducido en las simulaciones dinámicas de este trabajo.

Con este movimiento del tipo de Saltos Locales se completa el algoritmo que se esquematiza en la Figura 4.3.

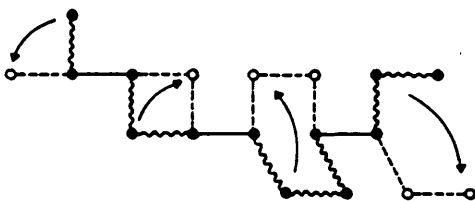


Figura 4.3.- Algoritmo dinámico utilizado en la Memoria.

4.2. GENERACION DE LA CONFIGURACION INICIAL Y SU EQUILIBRADO.

La configuración inicial se obtiene en las simulaciones mediante dos procesos alternativos. El primero de ellos es similar al introducido previamente por Skolnick y col.¹¹¹. En éste, a medida que se genera la configuración inicial, se introducen cambios configuracionales en el sistema de forma que el tiempo de cálculo empleado sea razonable. Así, en principio se seleccionan al azar en la red tantos puntos como cadenas se van a crear, es decir, n puntos. Dichos puntos se obtienen con la introducción del llamado "número semilla" que sirve de iniciador de la subrutina de generación de números aleatorios (por eso, diferentes valores del número semilla conducen a distintas configuraciones iniciales, y así, a distinta secuencia configuracional en la simulación). A partir de esos puntos precursores comienza el crecimiento de cada una de las cadenas del sistema mediante adiciones sucesivas al azar de eslabones. Cuando la longitud de la cadena elegida llegue a seis eslabones, se realiza un sorteo entre una

nueva propagación o uno de los movimientos de cadena descritos previamente. (En todas las simulaciones, para los procesos de creación de la configuración inicial y equilibrado se utiliza el juego de movimientos introducido en las simulaciones de equilibrio del apartado 4.1.1.). Este proceso continúa hasta que todas las cadenas tienen el número de unidades requerido, N .

Una vez conseguida la configuración inicial se introduce el llamado proceso de equilibrado o termalizado. Este proceso tiene la misión de cambiar la configuración inicial hasta conseguir, al final del mismo, una distribución próxima a la de equilibrio²⁴. Generalmente, el número de pasos de simulación o ciclos de eslabón (que se definen como cada uno de los intentos realizados para mover un eslabón seleccionado en la simulación) necesarios para llevar a cabo el equilibrado del sistema se obtiene mediante la evaluación de $\langle R^2 \rangle$ y $\langle S^2 \rangle$ como valores medios de todas las cadenas del sistema y como valores individuales de cada cadena^{25,105,107}. La condición de equilibrio se alcanza cuando la representación de estas magnitudes frente al número de pasos de simulación se muestre fundamentalmente constante para un amplio intervalo de ciclos de eslabón. En la Figura 4.4 se muestra, como ejemplo, una de las representaciones obtenidas en las simulaciones de $\langle S^2 \rangle$ para una cadena de 60 eslabones a distintas concentraciones. Además, en las Figuras 4.5.A y B se representa para la misma cadena de 60 eslabones el decaimiento de la función de correlación de $\langle S^2 \rangle$ (dada según la Ecuación 4.5) frente al número de ciclos de eslabón, a dos valores diferentes de la concentración. En ambos casos se observa el rápido decaimiento al valor de cero, que indica la pérdida inmediata de correlación con respecto de la configuración inicial.

Dado que este procedimiento de generación de la configuración inicial es muy eficiente, al introducir el movimiento de las cadenas durante ésta, el proceso de termalizado es corto. Así, en las simulaciones realizadas en la presente Memoria se utilizan del orden de $(2-10) \times 10^5$ ciclos

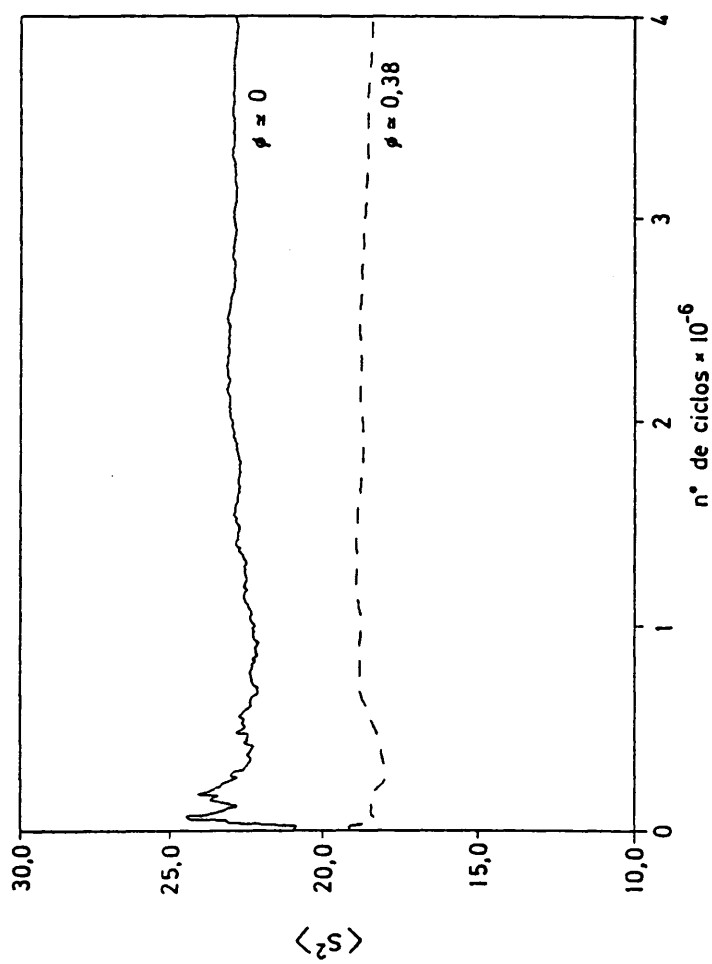


Figura 4.4.- Representación del radio de giro cuadrático medio frente al número de ciclos de simulación para una cadena de 60 eslabones con distintas condiciones de concentración.

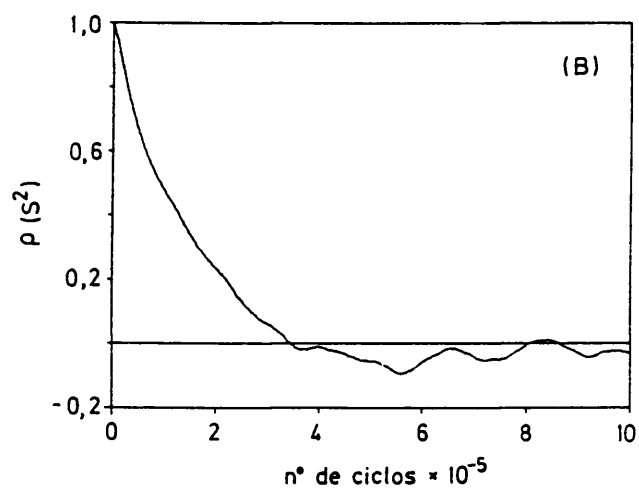
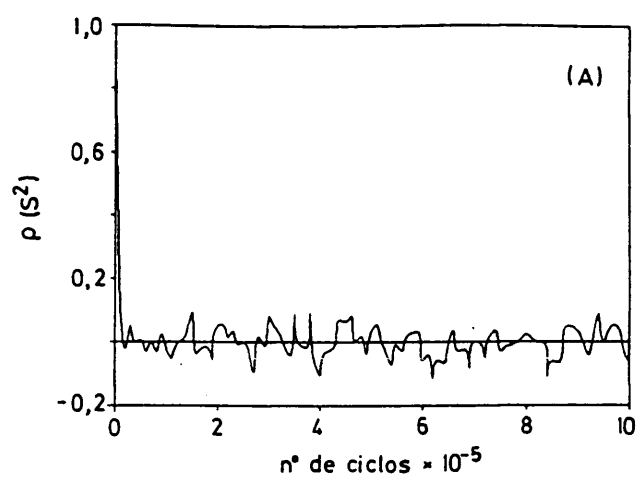


Figura 4.5.- Decaimiento de la función de correlación de $\langle S^2 \rangle$ frente al número de ciclos de simulación para una cadena de 60 eslabones. (A) $\phi=0$. (B) $\phi=0,38$.

(dependiendo de las variables N , ϕ y ϵ/kT) antes de comenzar la simulación propiamente dicha con el cálculo de propiedades, número que es suficiente atendiendo a las Figuras 4.4 y 4.5 mostradas anteriormente. El número de pasos requeridos en el proceso de equilibrado se hace mayor si se trata de evaluar una propiedad dinámica de larga escala de tiempos como es el coeficiente de difusión traslacional. Para obtener esta propiedad se debe cumplir que^{11,112} $\langle (R_{\text{cdm}}(t) - R_{\text{cdm}}(0))^2 \rangle > 2\langle S^2 \rangle$ para alcanzar el régimen difusivo en el que $\langle (R_{\text{cdm}}(t) - R_{\text{cdm}}(0))^2 \rangle \sim t$.

No obstante, el proceso de creación de configuraciones iniciales antes descrito trae algunas complicaciones en sistemas con altos valores de N y ϕ . Para estos sistemas es fácil encontrar muchas configuraciones bloqueadas durante el proceso de generación. Por este motivo, el procedimiento llega a ser muy costoso en lo que a tiempo de cálculo se refiere.

Para salvar esta dificultad se propone un método alternativo que sólo crea, no equilibra, la configuración. De esta manera, una vez seleccionados los n puntos precursores, se generan una a una todas las cadenas, de forma que este nuevo procedimiento es extraordinariamente rápido. Sin embargo, como no lleva ningún "equilibrado interno", tras obtener la configuración inicial se procede a un largo proceso de termalizado de 1×10^7 ciclos.

4.3. PERIODICIDAD.

En la mayoría de los sistemas termodinámicos el efecto de superficie es muy pequeño comparado con el del resto de la disolución. Ya que las moléculas de polímero constituyentes del sistema se encuentran colocadas dentro de la caja de simulación, las atracciones y repulsiones en su interior deben ser homogéneas, es decir, tienen que deberse sólo a las

partículas que rodean a una dada y no a las paredes de la caja que no han de influir en la interacción.

Sin embargo, dado que el tamaño de estas cajas de simulación es muy pequeño, el efecto de superficie sería muy grande si no se utilizaran condiciones de contorno periódicas. Así, la forma de obviar este efecto de superficie es rodear el volumen de simulación por réplicas exactamente iguales en todas las direcciones del espacio (Figura 4.6). De esta manera, si un elemento de la cadena de polímero atraviesa una cara de la caja de simulación, otra unidad de cadena entra por la cara opuesta, de manera que el número de eslabones en cada caja sea fijo y de valor nN . Estas condiciones de contorno fuerzan al sistema a ser periódico en las tres dimensiones espaciales¹¹³ con un período de valor L .

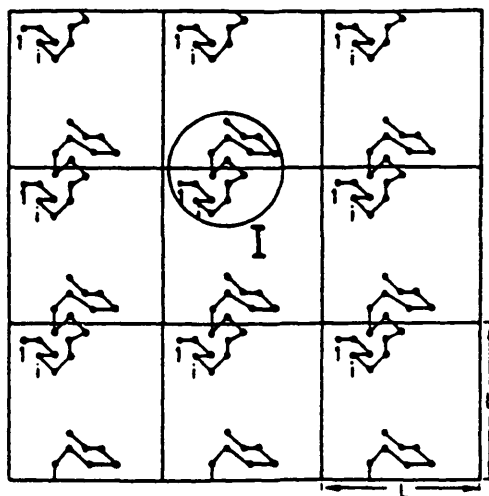


Figura 4.6.- Condiciones periódicas para una cadena de polímero.

4.4. ESTUDIO DE UNA SIMULACION DE EQUILIBRIO.

Una vez generada la configuración inicial y equilibrado el sistema, se procede al calculo de propiedades mediante el procedimiento de Monte Carlo propiamente dicho. En cada uno de los ciclos de eslabón del algoritmo estático o de equilibrio, primeramente se sortea una cadena al azar y a continuación se selecciona un eslabón de la cadena de acuerdo a unos intervalos de asignación que hacen que la relación de movimientos extremo a interior sea $2:x_p N$, con x_p un parámetro positivo adecuado a la proporción de movimientos deseada¹¹⁴. Si bien este parámetro no es determinante para cadenas cortas, su influencia es grande al aumentar la longitud de la cadena. En la Figura 4.7 se muestran resultados de $\langle S^2 \rangle$ de simulaciones para una cadena de 201 eslabones con diferentes valores del parámetro x_p , comparados con el valor bibliográfico más exacto obtenido mediante el algoritmo "Pivot"⁶⁵. Como se apreciaba en la figura, los resultados mejoran para el mismo número de pasos de simulación a medida que el parámetro x_p disminuye, esto es, al aumentar la proporción de movimientos de extremos de cadena, aunque para valores de x_p suficientemente bajos (entre los que se encuentra el utilizado en la presente Memoria) los resultados se mantienen en el intervalo dado por la Referencia 55.

Tras diversas comparaciones de nuestros resultados de dimensiones, para distintos valores de N , ϕ y ϵ/kT de interés, así como distintos números semillas y por ello distintas secuencias configuracionales, con los bibliográficos^{7,9,107}, se ha seleccionado como parámetro x_p más eficiente aquel que hace $x_p N=1$, es decir, aquel que lleva a una relación de movimiento extremo:interior de 2:1. La mayor proporción de movimientos de extremo ayuda a introducir nuevos vectores de enlace que son propagados por los ineficaces, en este sentido, movimientos de flexión, facilitando así la relajación de la cadena.

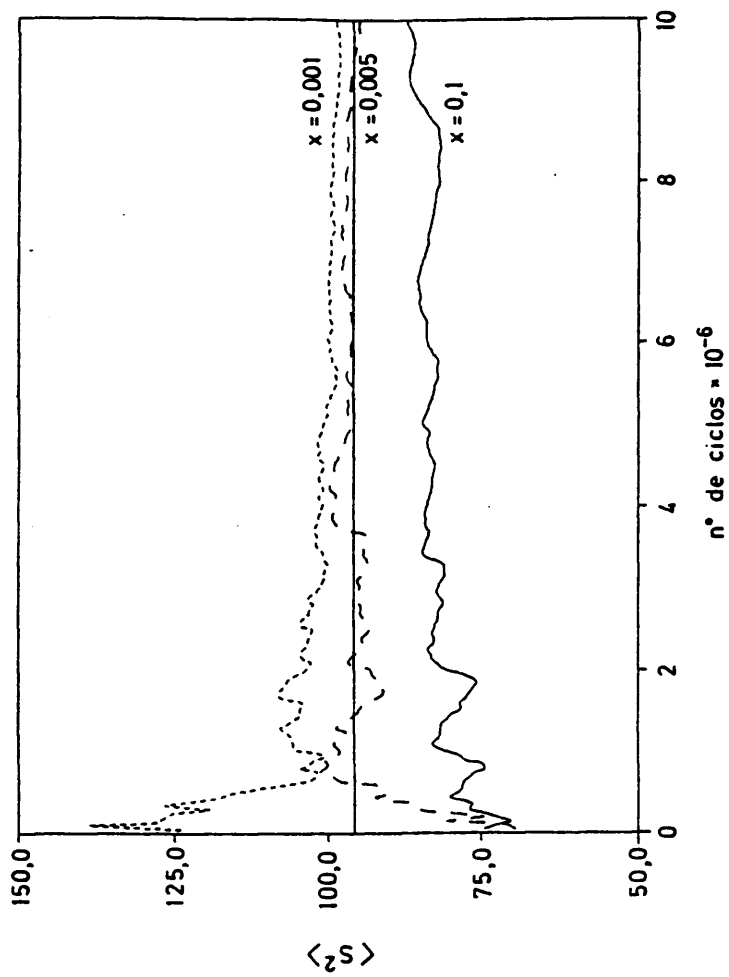


Figura 4.7.- Representación del radio de giro cuadrático medio frente al número de ciclos de eslabón en una cadena de M-201 para distintos valores del parámetro x_p . Los resultados se comparan con el valor de 95.68 ± 0.26 obtenido en la Referencia 55 (línea continua horizontal).

Si el eslabón seleccionado es un extremo de cadena, se procede a un nuevo sorteo entre los movimientos de final de 90° y de reptación, tras el que se intenta el movimiento. Si el eslabón seleccionado es interior, primeramente se verifica si pertenece a una estructura lineal o angular. En caso de pertenecer a una estructura lineal no se puede dar el movimiento. Sin embargo, si forma parte de una estructura angular se intenta un movimiento de flexión. Si este movimiento se bloquea por ocupación de la nueva posición, se intenta el movimiento de manivela de 90° si es posible. Como ya se ha señalado, cualquiera de los movimientos anteriores no se lleva a cabo en caso de previa ocupación de la nueva posición. Además, tampoco se realizan aquellos movimientos que no estén permitidos desde el punto de vista energético por el algoritmo de Metropolis²². Siempre que no se produzca el movimiento se contabiliza de nuevo la configuración antigua y se inicia un nuevo ciclo de eslabón (obviamente, en caso de producirse el movimiento se contabiliza la nueva configuración).

En cada una de las simulaciones efectuadas se determina el porcentaje de aceptación de movimientos, A . El valor de esta magnitud no se afecta demasiado con la longitud de la cadena debido a la introducción del parámetro x_p que fija la proporción de cada movimiento, pero sí lo hace con la fracción en volumen de polímero. Así, un aumento de ϕ conduce a una disminución de A (Figura 4.8.A) ya que existen menos puntos vacantes en la red para llevar a cabo los movimientos. El porcentaje de aceptación de movimientos también se afecta por el valor del parámetro de interacción, ϵ/kT , de manera que al aumentar éste, el valor de A decrece (Figura 4.8.B) puesto que la cadena pasa de un estado expandido ($\epsilon/kT=0$) a un estado globular ($\epsilon/kT=0.5$). También se ha estudiado la variación del porcentaje de aceptación de cada movimiento frente a las anteriores variables. Las tendencias son análogas a las encontradas para la magnitud A , salvo en el caso del porcentaje de aceptación del movimiento de manivela de 90° , A_m , para

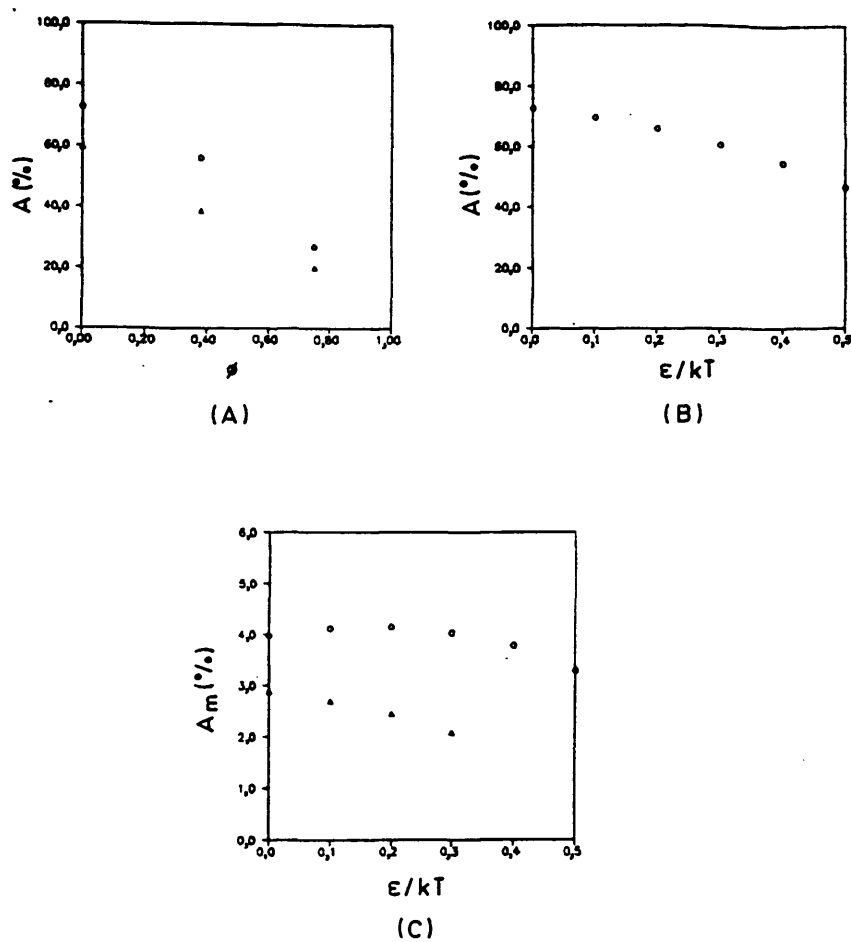


Figura 4.8.- Porcentaje de aceptación de movimientos intentados en la simulación para la cadena de 60 eslabones en función de la concentración [(A) $\epsilon/kT=0$ (círculos), $\epsilon/kT=0.3$ (triángulos)] y en función del parámetro de interacción [(B) $\phi=0$ y (C) En el caso del movimiento de manivela de 90° con $\phi=0$ (círculos) y $\phi=0.38$ (triángulos)].

sistemas de una cadena de polímero frente al valor de ϵ/kT (Figura 4.8.C). En la figura se aprecia que en un principio, al aumentar el valor de ϵ/kT también aumenta ligeramente el valor de A_m hasta llegar a $\epsilon/kT \approx 0.2$. Esto se interpreta como que la cadena pasa de un estado expandido y con un número no muy grande de estructuras de manivela, a otro un poco más compactado en el que aparecen más estructuras de este tipo y, por ello, más movimientos de manivela de 90° . A partir de $\epsilon/kT \approx 0.3$ hasta su valor de 0.5, la magnitud A_m decrece de forma rápida ya que al compactarse más el polímero hacia una estructura de globulo, se bloquean las posiciones en las que debería darse el movimiento. Para un sistema concentrado, la tendencia es la obtenida en el caso de la magnitud A .

4.4.1. Cálculo de Propiedades.

Mediante el algoritmo de simulación de equilibrio introducido se procede a la evaluación de las diferentes propiedades que han sido definidas en los apartados 3.1 a 3.3 de la presente Memoria. Debido a que tras un paso de simulación las configuraciones sucesivas se diferencian por el cambio en la posición de uno o dos eslabones del sistema como máximo, dichas configuraciones no son independientes, mostrándose altamente correlacionadas y, por lo tanto, estadísticamente redundantes. Por este motivo, los resultados de las distintas propiedades se evalúan y almacenan sólo para una reducida fracción de los ciclos generados. Las simulaciones típicas se extienden sobre 1×10^7 ciclos (después del proceso de equilibrado) y, de ellos se calculan y almacenan propiedades cada $(1-2) \times 10^4$ ciclos. (Para las simulaciones de una única cadena se utilizan 5×10^6 , almacenando propiedades cada 1×10^2).

Además, para minimizar el error numérico se divide la secuencia configuracional en diferentes subsecuencias "independientes". A pesar de todo se han detectado pequeñas correlaciones en algunos casos. Así, la incertidumbre asociada con una media dada $\langle x \rangle$, obtenida de n_t datos, x_j , se calcula de acuerdo a un método discutido recientemente por Bishop y Frinks¹¹⁶

$$\sigma_c = \sigma_d \left[1 + 2 \sum_{j=1}^{n_c} (1-j/n_t) \rho_j \right]^{1/2} \quad (4.3)$$

donde σ_d es la incertidumbre correspondiente a los datos no correlacionados¹¹⁶

$$\sigma_d^2 = \frac{1}{n_t(n_t-1)} \sum_{j=1}^{n_t} (x_j - \langle x \rangle)^2 \quad (4.4)$$

y ρ_j es la función de correlación que se evalúa a partir de

$$\rho_j = 1/(n_t-j) \sum_{k=1}^{n_t-j} \frac{(x_k - \langle x \rangle)(x_{k+j} - \langle x \rangle)}{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} \quad (4.5)$$

Como modificaciones a las ecuaciones dadas en la Referencia 115 que son válidas para conjuntos de datos muy amplios (n_t muy grande), en la presente Memoria se introduce el valor del corte n_c que se corresponde con el término anterior a encontrar un valor negativo en ρ_j (se supone que las correlaciones negativas se deben sólo a ruido estadístico), y además, se redefine ρ_j para hacerla aplicable incluso cuando $n_t-j \ll n_t$. De esta manera, las ecuaciones son utilizables para muestreos que contengan un número de datos relativamente pequeño¹¹⁷.

La evaluación de la distancia extremo-extremo (Ecuación 3.1) y del radio de giro (Ecuación 3.9) se realiza, en cada paso de medida, para cada cadena y como media aritmética de todas las cadenas del sistema. De esta manera, los promedios evaluados al final de la simulación se llevan a cabo sobre cadenas y sobre configuraciones.

Para obtener la función de distribución espacial del vector distancia extremo-extremo, $F(R)$, se determina en cada ciclo de medida, la magnitud

$$F(R)_{\Delta r} = \frac{\text{NUMERO DE CADENAS EN EL INTERVALO } \Delta r}{\text{NUMERO TOTAL DE CADENAS} \cdot \Delta V_{\Delta r}} \quad (4.6)$$

y si $\Delta r = r_2 - r_1$, se obtiene

$$\Delta V_{\Delta r} = (4/3) \pi (r_2^3 - r_1^3) \quad (4.7)$$

que es el volumen de una corona esférica (si se está interesado en el cálculo de la función de distribución radial, $4\pi R^2 F(R)$, este volumen se sustituye por la longitud del intervalo Δr). De esta manera, en cada ciclo de medida se tiene el histograma de los diferentes valores de $F(R)$ para cada Δr . Estos resultados se van acumulando en cada intervalo a lo largo de la simulación y se normalizan mediante el número de ciclos de medida involucrados en su determinación.

En principio, la definición dada en la Ecuación 4.6 sirve para el continuo. Sin embargo, en este trabajo las distintas propiedades se evalúan en la red. Según Wall y col.¹¹⁸ para normalizar correctamente a la función $F(R)$ en la red, se debe usar un cierto factor que da idea del número de estados accesibles en la red a una distancia dada, en lugar del volumen de la corona esférica. Este factor de degeneración ha sido evaluado para la red cúbica simple en la presente Memoria por un método de enumeración exac-

ta, encontrándose los resultados en la Tabla 4.1. Sin embargo, la Ecuación 4.6 es válida para el caso de la red siempre y cuando se tomen las divisiones del histograma, Δr , suficientemente grandes como para suponer que el número de estados accesibles sea aproximadamente igual al volumen de la corona esférica. A partir de $\Delta r=3$ se observa esta equivalencia, como se muestra en la Tabla 4.2.

El coeficiente de difusión traslacional se obtiene por la fórmula de Kirkwood dada en la Ecuación 3.23, evaluando y promediando en la simulación la magnitud $1/R_{ij}$. Este promedio de equilibrio proporciona, consecuentemente, una estimación de dicha propiedad de transporte. En esta expresión se utiliza $h^M=0.25$ ya que es un valor adecuado para describir la interacción hidrodinámica de subcadenas gaussianas^{70,71}.

Por último se evalúa el factor de forma estático de dispersión de luz para una cadena, mediante la Ecuación 3.34 y por el desarrollo de la función dispersión colectiva dada en la Ecuación 3.41, que conduce a

$$S_{col}(q) = \left(\left[\sum_1^n f_i \cos(q \cdot R_i) \right]^2 + \left[\sum_1^n f_i \sin(q \cdot R_i) \right]^2 \right) L^{-3} \quad (4.8)$$

El cálculo de $S_{col}(q)$ de acuerdo a la Ecuación 4.8 es costoso desde el punto de vista de tiempo de ordenador ya que, como se indicó en el apartado 3.3.2, los sumatorios se extienden a todos los puntos de la red, n_s .

Un detalle importante es la dirección del vector de dispersión q para la determinación de la función de dispersión colectiva. Debido al tamaño finito de la caja de simulación, la variable q es discreta⁸⁰

$$q_\alpha = \frac{2\pi}{L} n_\alpha \quad \alpha=x,y,z \quad (4.9)$$

donde n_x , n_y , n_z son números enteros y L es la longitud de la arista de la caja de simulación.

Tabla 4.1.- Número de puntos de red, n_p , a la distancia cuadrática d^2 de un punto dado en la red cúbica simple. El espaciado de la red se toma como valor unidad.

d^2	n_p	d^2	n_p
1	6	51	48
2	12	52	24
3	8	53	72
4	6	54	96
5	24	55	0
6	24	56	48
7	0	57	48
8	12	58	24
9	30	59	72
10	24	60	0
11	24	61	72
12	8	62	96
13	24	63	0
14	48	64	6
15	0	65	96
16	6	66	96
17	48	67	24
18	36	68	48
19	24	69	96
20	24	70	48
21	48	71	0
22	24	72	36
23	0	73	48
24	24	74	120
25	30	75	56
26	72	76	24
27	32	77	96
28	0	78	48
29	72	79	0
30	48	80	24
31	0	81	102
32	12	82	48
33	48	83	72
34	48	84	48
35	48	85	48
36	30	86	120
37	24	87	0
38	72	88	24
39	0	89	144
40	24	90	120
41	96	91	48
42	48	92	0
43	24	93	48
44	24	94	96
45	72	95	0
46	48	96	24
47	0	97	48
48	8	98	108
49	54	99	72
50	84	100	30

Tabla 4.2.- Comparación entre el número de puntos de la red cúbica simple en el intervalo de distancias Δr de un punto dado y el volumen de la corona esférica calculado por la Ecuación 4.7, correspondiente a ese intervalo, con $\Delta r=3$.

Δr	$n_{\Delta r}$	$\Delta V_{\Delta r}$	$n_{\Delta r}/\Delta V_{\Delta r}$
0-3	122	113,10	1,08
3-6	802	791,68	1,01
6-9	2146	2148,85	1,00
9-12	4082	4148,60	0,98
12-15	6994	6898,94	1,01
15-18	10258	10291,86	1,00
18-21	14506	14363,36	1,01
21-24	18866	19113,45	0,99

Como no existen direcciones preferentes entre las permitidas, por sencillez se evalúa el factor de forma independientemente para vectores q dirigidos a lo largo de los ejes cartesianos, es decir, $q=qe_\alpha$, siendo e_α el vector unitario de las direcciones X, Y, Z. Con este procedimiento se simplifican mucho los cálculos, ya que el producto escalar $q \cdot R_i$ se reduce a un único sumando. El valor utilizado para el factor de forma es la media aritmética correspondiente a los tres vectores del mismo módulo que se dirigen a lo largo de las direcciones cartesianas.

Por último y puesto que la red es periódica, la evaluación del factor de forma individual de una cadena por la Ecuación 3.34 se realiza para cualquier valor del vector q , no sometándose, así, a las restricciones dadas en la Ecuación 4.9.

4.5. ESTUDIO DE UNA SIMULACION DINAMICA.

Como en la simulación de equilibrio, el ciclo de eslabón comienza con el sorteo al azar de una cadena de polímero. Tras esto, la elección del eslabón de la cadena también se realiza de forma aleatoria. Procedimientos como el descrito en el algoritmo de equilibrio darían lugar en una simulación dinámica a una distorsión en las leyes de escala temporales de las diferentes propiedades, ya que en ésta, todos los eslabones tienen la misma probabilidad de salir seleccionados. Así, en las simulaciones dinámicas la probabilidad de elegir un eslabón extremo se reduce hasta un valor de $2/N$. Naturalmente, la obtención de las magnitudes de equilibrio con esta simulación requiere un mayor número de ciclos, debido a que se reduce la proporción de movimientos de final de 90° y además se eliminan las reptaciones, con respecto a las simulaciones de equilibrio (por esto en las simulaciones dinámicas se realizan del orden de $(1-10) \times 10^6$ ciclos de equilibrado previos).

Si el eslabón seleccionado es un extremo de la cadena se intenta el movimiento de final de 90° . En caso de que el eslabón sea interior, se analiza si forma parte de una estructura lineal (situación en la que no se produce el movimiento) o angular. Si pertenece a esta última se estudia si el eslabón seleccionado se une a los eslabones extremos de la cadena. En caso afirmativo se sortea entre los movimientos de flexión y de final de manivela de 90° , intentándose uno de ellos. Por otro lado, si el eslabón interior seleccionado no puede involucrarse en un movimiento de extremo, se intentan movimientos de interior: primero se prueba con un movimiento de flexión. Si la nueva posición está bloqueada por otro eslabón, se trata de realizar el movimiento de manivela de 90° .

Cualquiera de los movimientos anteriores no tiene lugar cuando la nueva posición se encuentre ocupada, utilizando una vez más la configuración antigua para el cálculo de los promedios. En otro caso se realiza el movimiento, ya que se estudian sistemas dinámicos con parámetro de interacción entre eslabones $\epsilon/kT=0$. Tras este proceso se comienza otro ciclo de eslabón.

En cuanto al porcentaje de aceptación de las simulaciones dinámicas, se debe indicar que se mueve en los valores y tendencias descritos en las simulaciones de equilibrio (Figura 4.8.A). Como se puede esperar, los porcentajes de aceptación por movimientos varían con la longitud de la cadena, ya que en estas simulaciones todos los eslabones tienen la misma probabilidad de ser seleccionados (no existe el parámetro x_p) con lo que la proporción de movimientos extremos es de $2/N$, mientras que la de movimientos de interior es $1-2/N$.

También se han realizado simulaciones dinámicas para sistemas diluidos (con una única cadena de polímero) utilizando el modelo de Camino Aleatorio. En éstas se permite la múltiple ocupación de los puntos de la red por unidades de polímero. Para estas nuevas simulaciones el ciclo de

eslabón se desarrolla de forma similar a las estudiadas con el modelo de Camino Autoevitante. Sin embargo, conviene anotar algunas pequeñas diferencias. Así, una vez elegido el eslabón, si éste es un extremo se lleva a cabo el movimiento de final de 90° . Si es interior se determina si pertenece a una estructura angular, es decir, está situado entre dos enlaces perpendiculares, ya que si no es así no se produce el movimiento. En caso de que se cumpla esta condición, se comprueba si está enlazado o no con los eslabones extremos de la cadena. Si la respuesta es afirmativa, se sortea al azar entre el movimiento de flexión y el movimiento final de manivela de 90° . Si es negativa, el sorteo al azar se lleva a cabo entre el movimiento de flexión y el movimiento de manivela de 90° . Precisamente, el cambio fundamental con respecto a las simulaciones anteriores se produce en este sorteo al azar entre los movimientos netamente de interior.

4.5.1. Cálculo de Propiedades.

Mediante el análisis de las funciones de correlación de ciertas propiedades dinámicas a lo largo de la secuencia configuracional obtenida por el método de Monte Carlo dinámico, se calculan las principales magnitudes de interés cuyas expresiones se recogen en el apartado 3.5.

Un aspecto importante para llevar a cabo una simulación por el método de Monte Carlo dinámico es la asociación entre la escala de tiempos y la escala de configuraciones sucesivas. Generalmente, se suele definir la unidad de tiempo como el número de pasos de simulación (o número de configuraciones sucesivas) necesarios para que todos los eslabones del sistema hayan tenido la ocasión de moverse una vez. Así, a la configuración k -ésima le corresponde un tiempo de $t_k = k/(nN)$, siendo nN el número de eslabones total del sistema. Esta definición es equivalente a suponer a los eslabones

de distintos sistemas sometidos a un baño térmico homogéneo, de manera que la probabilidad de cambio de un eslabón por unidad de tiempo sea idéntica en todos los sistemas.

De acuerdo con esta definición del tiempo en el Monte Carlo, las simulaciones dinámicas se extienden entre $(5-15) \times 10^4$ unidades de tiempo, según la fracción en volumen de polímero objeto de estudio. Para las más altas fracciones y longitudes de cadena estudiadas, se requieren las simulaciones más extensas para evaluar propiedades de larga escala de tiempo como el coeficiente de difusión traslacional de la cadena.

Cada 5 ó 10 unidades de tiempo, Δt , se evalúan las propiedades de interés obteniéndose así un conjunto de registros numéricos, reflejo de la evolución temporal del sistema. Dichos registros se utilizan para la determinación de las diferentes funciones de correlación temporal. La Ecuación 3.65 es válida sólo si la variable $A(t)$ se registra de forma continua en función del tiempo. En nuestro caso la variable $A(t)$ se evalúa de forma discreta y, por esto, la Ecuación 3.65 se transforma en⁴

$$\langle A(t)A(0) \rangle = 1/(n_t - n_k) \sum_{j=1}^{n_t - n_k} A(j)A(j+k) \quad (4.10)$$

con $n_k = t_k/\Delta t$, n_t el número total de registros que componen la secuencia configuracional y $A(j)$ el valor de la propiedad A en el instante $j\Delta t$. Para que la expresión sea válida desde el punto de vista estadístico es necesario que $n_t \gg n_k$, cosa que ocurre en todas las simulaciones realizadas en este trabajo.

El cálculo del coeficiente de difusión traslacional se realiza mediante la Ecuación 3.87, evaluando el desplazamiento cuadrático medio del cdm de la cadena a lo largo del tiempo. Este promedio se realiza sobre tiempos y sobre cadenas. Además, como se muestra en la ecuación, se trata

de una propiedad correspondiente a una escala de tiempos larga, por lo que es necesario dejar pasar un cierto intervalo de tiempo hasta que $\langle (R_{\text{cdm}}(t) - R_{\text{cdm}}(0))^2 \rangle > 2(S^2)$ y se puede considerar el régimen difusivo, como se comentó en el apartado 4.2. En la Figura 4.9 se muestra el valor del desplazamiento cuadrático medio del cda frente al tiempo para la cadena de 60 eslabones en un sistema con $\phi=0.195$. Como se aprecia, la pendiente de la representación en la región en que el promedio es menor que $2(S^2)$, limitada por las flechas, es distinta (en la mayoría de los casos) a la encontrada para la zona donde el promedio es mayor, por lo que el coeficiente de difusión traslacional se afecta por esa primera parte de la representación, que se suprime para su obtención. De la figura se han eliminado los valores a tiempo muy elevado que se separan del comportamiento lineal debido a problemas con el error numérico acumulado en la secuencia configuracional al obtener los promedios con menor número de datos.

La obtención de los tiempos de relajación del vector distancia extremo-extremo (Ecuación 3.97), así como los correspondientes a los modos normales de Rouse (Ecuación 3.93), parece en principio sencilla. Para ello se evalúan durante la secuencia configuracional tanto el vector distancia extremo-extremo (Ecuación 3.1) como las coordenadas de Rouse (Ecuación 3.84), calculándose al final sus funciones de correlación temporales, promediadas en tiempos y cadenas. Un ajuste logarítmico de estas funciones frente al tiempo, proporciona los valores del tiempo de relajación del vector distancia extremo-extremo, τ_r , y de los tiempos de relajación de las coordenadas normales, τ_j . Un ejemplo representativo se ilustra en la Figura 4.10, en la que se representa la función de correlación temporal de los tres primeros modos normales, así como del vector distancia extremo-extremo, para la cadena de 36 eslabones en un sistema con $\phi=0.38$. En la figura se ha despreciado la región de tiempos grandes que se desvía de la linealidad, como consecuencia de los efectos del error numérico acumulado.

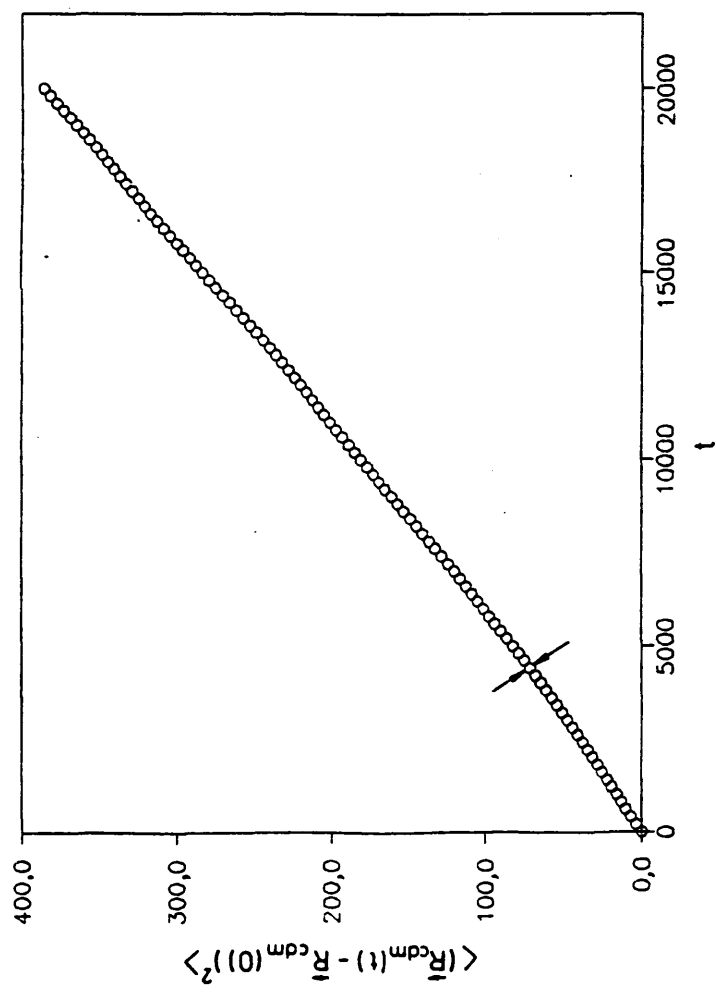


Figura 4.9.- Representación del desplazamiento cuadrático medio del cda frente al tiempo para $N=60$ y $\phi=0,195$.

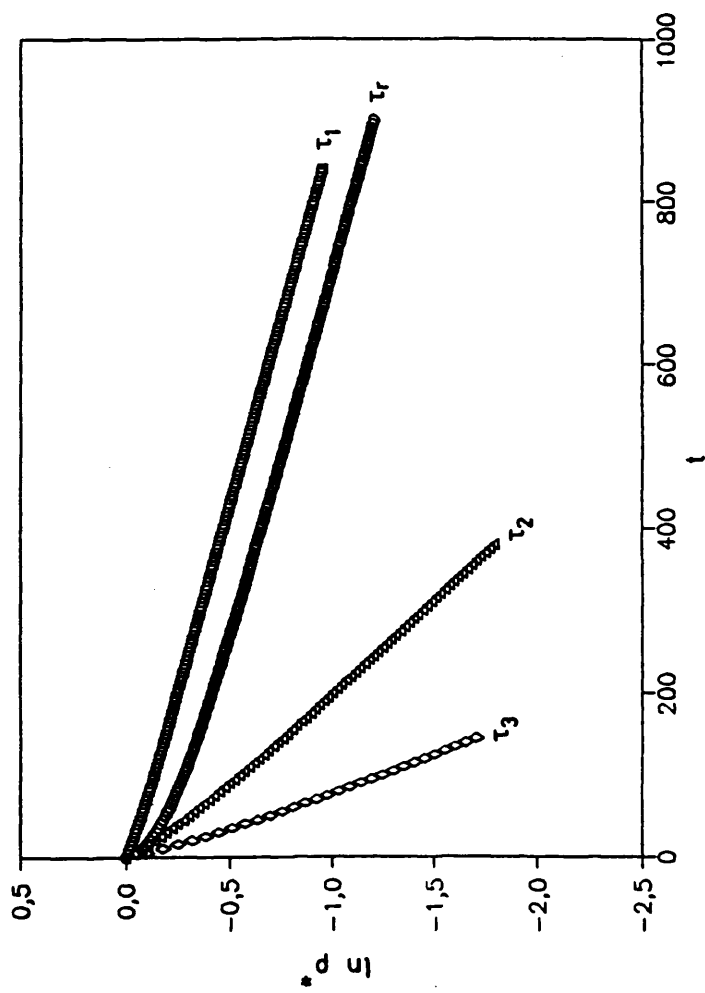


Figura 4.10.- Representación semilogarítmica de la función de correlación temporal del vector distancia extremo-extremo y de los tres primeros modos normales frente al tiempo para $N=36$ y $\phi=0.38$.

Sin embargo, el ajuste logarítmico no permite apreciar otro tipo de desviación que se produce en la zona de tiempos muy cortos. Este nuevo efecto hace que no sea suficiente con eliminar sólo la región de tiempos elevados para obtener los tiempos de relajación. Por ello se utiliza un método alternativo para encontrar el intervalo de comportamiento lineal en la representación del logaritmo de la función de correlación temporal frente al tiempo. Este método consiste en efectuar la primera derivada del logaritmo de la función de correlación temporal con respecto al tiempo, de forma numérica. El resultado para la segunda coordenada normal de la cadena de 36 eslabones en el sistema con $\phi=0,38$ se muestra en la Figura 4.11.A. En esta representación se aprecia que el método no es totalmente concluyente por aparecer ligeras oscilaciones en la función que introducen dudas en el momento de seleccionar el intervalo de tiempo adecuado. Para resolver este problema se evalúa la segunda derivada de forma numérica, representación que se muestra en la Figura 4.11.B. Así, la zona de pequeña amplitud alrededor de cero, indica una primera derivada constante y, por ello, un logaritmo de la función de correlación temporal lineal. De los ajustes en las regiones obtenidas por este método, se obtienen precisos valores de los tiempos de relajación. Esta región no tiene en todos los sistemas ni los mismos límites ni la misma amplitud, por lo que en cada caso se deben calcular ambas derivadas.

Si bien el método para determinar el intervalo de linealidad es sencillo, la elección de éste se complica al aumentar el orden de las coordenadas normales que se analizan. Por esto, en la presente Memoria se estudia el tiempo de relajación del vector distancia extremo-extremo, así como los tres primeros tiempos de relajación de las coordenadas de Rouse.

En la simulación también se ha abordado la determinación del factor de forma dinámico de dispersión de luz, a partir de la Ecuación 3.105, válida para el caso de una cadena aislada de polímero, y de la

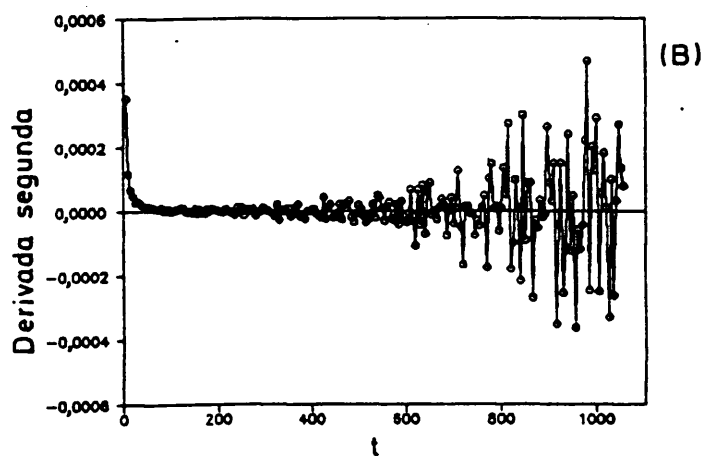
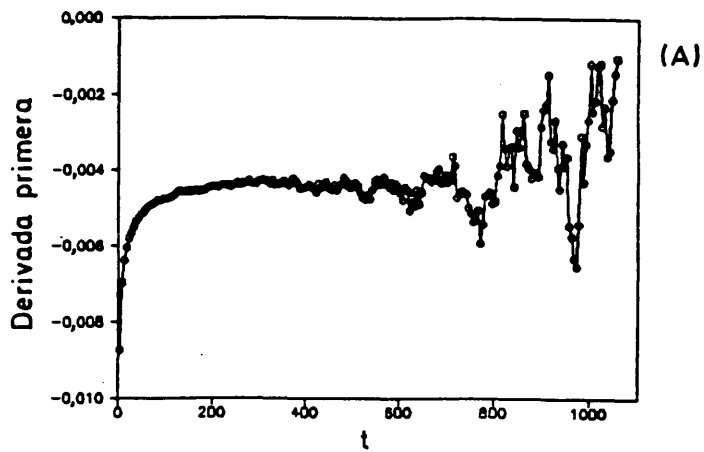


Figura 4.11.- Derivadas del logaritmo de la función de correlación temporal para la segunda coordenada normal del sistema $N=36$, $\phi=0.38$ frente al tiempo. (A) Primera derivada. (B) Segunda derivada.

generalización para la dinámica de la Ecuación 3.41, que conduce a una expresión desarrollada del tipo,

$$S_{col}(q,t) = \left(\sum_i^{n_1} \sum_j^{n_2} \left[f_j(t)f_i(0)\cos(q \cdot r_j(t))\cos(q \cdot r_i(0)) + f_j(t)f_i(0)\sin(q \cdot r_j(t))\sin(q \cdot r_i(0)) \right] \right) L^{-3} \quad (4.11)$$

El factor de estructura dinámico de una cadena, descrito por la Ecuación 3.105, también se calcula de manera similar.

Los vectores de dispersión q se obtienen siguiendo las mismas indicaciones que se introdujeron en el apartado 4.4.1 para el factor de forma estático. Así, en la Figura 4.12 se muestra el desdoblamiento de la función de correlación temporal dada por la Ecuación 4.11, para los tres vectores de dispersión de igual módulo a lo largo de los ejes cartesianos. En la figura se observan los efectos de los errores numéricos acumulados en estas funciones de correlación temporal. Además, la línea continua representa la media aritmética de los tres vectores antes indicados. En el resto de los análisis realizados, se ha trabajado siempre con esta media directamente.

Un problema interesante planteado por la función de correlación temporal $S(q,t)$ es su tratamiento para la obtención del coeficiente de difusión traslacional y de los tiempos de relajación de las coordenadas normales, debido a su comportamiento multiexponencial dado por la Ecuación 3.108. Para obtener los factores preexponenciales y los exponentes del desarrollo multiexponencial es necesario efectuar un ajuste de tipo no lineal⁶⁰. Sin embargo, previamente se necesita determinar el número de términos que contribuyen de forma significativa al desarrollo. Esta determinación se llevó a cabo mediante el programa de cálculo CONTIN^{119,120} que realiza la transformada inversa de Laplace de la función de correlación temporal proporcionando un pico bien caracterizado por cada una de las

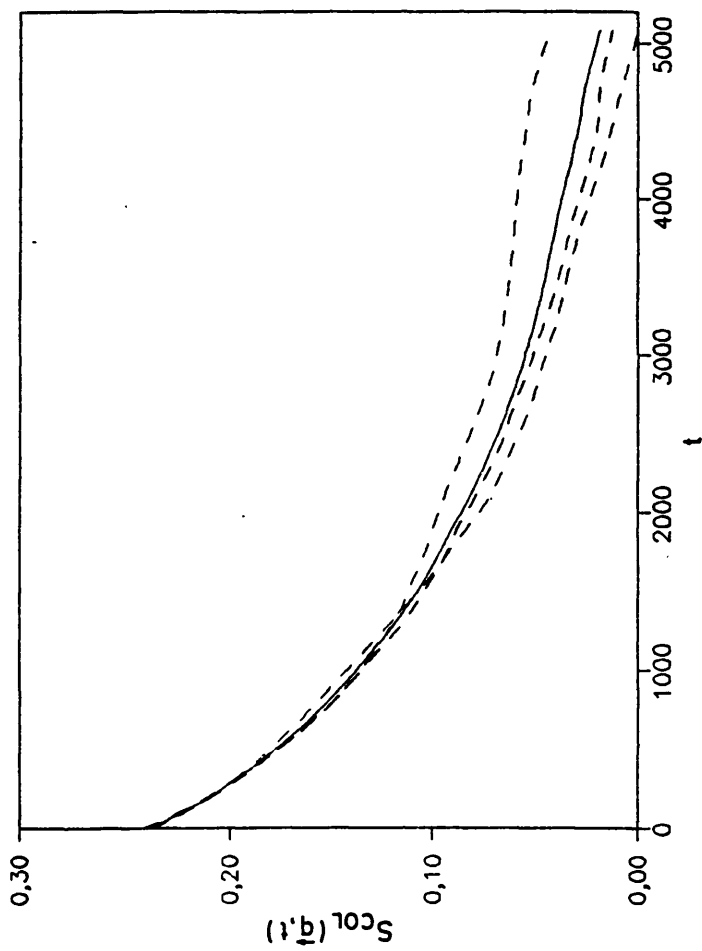


Figura 4.12.- Desdoblamiento de la función de dispersión colectiva dinámica para los tres vectores de dispersión de módulo $q=0.314$ frente al tiempo en un sistema de una cadena de 60 eslabones. La línea continua constituye la media aritmética de los tres vectores representados.

exponenciales. Como el programa está preparado para manejar datos experimentales con mucho error, tiende a evitar las soluciones con un número elevado de términos (normalmente más de tres). Este procedimiento, junto con la falta de precisión de sus resultados cuantitativos, hace que el programa no sea completamente adecuado para el análisis que se intenta realizar. No obstante, da una idea aproximada del número de exponenciales que forman parte del desarrollo. Como alternativa para resolver el ajuste de las funciones $S(q,t)$, en la presente Memoria se utiliza el programa de cálculo DISCRETE^{121,122} que, aunque menos general que el programa CONTIN, proporciona valores cuantitativos como solución al problema planteado. Como comprobación de los resultados obtenidos mediante el programa DISCRETE, el ajuste también se lleva a cabo por un método de mínimos cuadrados no lineal basado en el algoritmo de Marquardt¹²³, que permite obtener los parámetros de ajuste a varias exponenciales. La única dificultad de este método es que necesita unos buenos valores de las estimaciones iniciales de los parámetros que se tratan de ajustar, es decir, preexponenciales y exponentes. Estas estimaciones iniciales se obtienen de los valores determinados en las simulaciones de una cadena para el coeficiente de difusión traslacional y los tiempos de relajación de las coordenadas normales cuando se puede disponer de estos resultados. En las simulaciones de sistemas concentrados se utiliza el programa DISCRETE, al no tener estimaciones iniciales adecuadas de los parámetros para el método de Marquardt.

5. PROPIEDADES CONFORMACIONALES DE EQUILIBRIO.

En este Capítulo y los dos siguientes se procede al análisis de los resultados obtenidos a través de simulación para las magnitudes objeto de estudio, y su comparación con las diferentes teorías introducidas en el Capítulo 3. Los problemas que se abordan son de naturaleza bastante distinta, por lo que ha sido necesario agruparlos en tres capítulos, dedicados respectivamente a propiedades de equilibrio, separación de fases en sistemas polímero-disolvente y propiedades dinámicas.

5.1. RESULTADOS DE DIMENSIONES.

Los valores de $\langle R^2 \rangle$ y $\langle S^2 \rangle$ se calculan en cada ciclo de medida a partir de las coordenadas de los eslabones correspondientes a las distintas cadenas. Mediante el algoritmo introducido en el apartado 4.4 se ha verificado como paso previo que, para sistemas de polímeros muy diluidos (una cadena) de diferentes longitudes de cadena (se llega hasta 201 eslabones) y $\epsilon/kT=0$, las medias y errores obtenidos son consistentes con los resultados de simulaciones precedentes^{7,12,66,107} con el mismo modelo.

En las Tablas 5.1 y 5.2 se muestran los resultados obtenidos en la presente Memoria para $\langle R^2 \rangle$ y $\langle S^2 \rangle$ respectivamente, con diferentes valores de los parámetros N , ϵ/kT y ϕ .

Se observa que para valores fijos de la longitud de cadena y del parámetro de interacción, los resultados varían al cambiar el valor de la fracción de ocupación o concentración de la red. Así, en condiciones de buen disolvente, $\epsilon/kT=0$, las dimensiones disminuyen al aumentar la concentración de polímero, como consecuencia del menor número de interacciones polímero-disolvente que dan lugar al efecto de volumen excluido. Este hecho, bien predicho por la teoría² y comprobado experimentalmente mediante

Tabla 5.1.- Resultados de $\langle R^2 \rangle$ obtenidos con diferentes longitudes de cadena, condiciones de disolvente y concentraciones de polímero.

Φ	c/kT	$\langle R^2 \rangle$				v_R
		N=36	N=48	N=60	N=84	
una cadena	0.	75,7±0,6	108±1	140±2	216±4	0,60±0,01
	0.1	69,0±0,6	97,9±0,9	127±2	197±5	0,60±0,01
	0.2	62,3±0,6	86,7±1	111±2	162±4	0,55±0,01
	0.275	56,7±0,6	77±1	98±1	139±4	0,52±0,01
	0.3	54,1±0,6	74±1	96±2	129±3	0,52±0,01
	0.32	52,2±0,5	71±1	87±2	118±3	0,48±0,01
	0.34	49,8±0,4	68,5±0,8	82±1	113±3	0,48±0,01
	0.4	46,1±0,5	58,6±0,9	73±2	88±2	0,39±0,01
	0.5	36,0±0,4	45,1±0,7	51,1±0,9	54±1	0,26±0,01
0,38	0.	64,0±0,4	89,3±0,6	108,1±0,8	162±1	0,532±0,005
	0.1	61,9±0,4	84,6±0,6	107,1±0,9	155±1	0,531±0,005
	0.2	60,3±0,4	81,3±0,7	102,2±0,9	152±1	0,535±0,005
	0.3	57,7±0,4	77,7±0,6	98,7±0,9	144±1	0,530±0,005
0,75	0.	58±1	76,2±0,9	100±3	135±4	0,49±0,02
	0.1	55,8±0,8	76,0±0,9	99±3	137±3	0,52±0,02
	0.2	56,5±0,7	77,4±0,9	101±3	143±4	0,54±0,02
	0.3	56,6±0,6	76±1	106±2	145±2	0,55±0,01

Tabla 5.2.- Resultados de $\langle S^2 \rangle$ obtenidos con diferentes longitudes de cadena, condiciones de disolvente y concentraciones de polímero.

ϕ	ϵ/kT	$\langle S^2 \rangle$				ν_S
		N=36	N=48	N=60	N=84	
una cadena	0,	12,01±0,07	17,1±0,1	22,2±0,2	33,6±0,6	0,593±0,008
	0,1	11,13±0,07	15,7±0,1	20,4±0,2	31,4±0,6	0,590±0,009
	0,2	10,20±0,08	14,2±0,1	18,2±0,2	26,3±0,4	0,551±0,009
	0,275	9,46±0,08	12,9±0,1	16,6±0,2	23,4±0,5	0,53±0,01
	0,3	9,14±0,07	12,5±0,1	16,0±0,2	21,9±0,4	0,52±0,01
	0,32	8,88±0,06	12,1±0,1	14,9±0,2	20,6±0,4	0,50±0,01
	0,34	8,63±0,05	11,6±0,1	14,2±0,2	19,7±0,4	0,48±0,01
	0,4	8,08±0,05	10,4±0,1	13,0±0,2	15,9±0,3	0,41±0,01
	0,5	6,76±0,05	8,57±0,09	9,8±0,1	11,2±0,2	0,323±0,009
0,38	0,	10,46±0,05	14,57±0,07	18,02±0,09	26,6±0,2	0,533±0,005
	0,1	10,22±0,04	13,95±0,07	17,8±0,1	25,8±0,1	0,537±0,003
	0,2	9,96±0,04	13,47±0,07	16,94±0,09	25,0±0,1	0,533±0,003
	0,3	9,59±0,04	12,97±0,07	16,6±0,1	23,7±0,1	0,525±0,004
0,75	0,	9,5±0,1	12,89±0,06	16,7±0,6	22,7±0,5	0,51±0,01
	0,1	9,4±0,1	12,78±0,07	16,7±0,5	23,5±0,4	0,54±0,01
	0,2	9,4±0,1	12,84±0,08	16,9±0,4	23,9±0,4	0,54±0,01
	0,3	9,45±0,09	12,8±0,1	17,1±0,2	23,7±0,4	0,55±0,01

dispersión de neutrones en polímeros marcados¹²⁴, ha sido también confirmado por varias simulaciones previas de sistemas no diluidos de cadenas autoevitantes de polímero^{7,9,112}, por lo que los resultados expuestos en las Tablas 5.1 y 5.2 sirven principalmente para verificar el buen comportamiento del algoritmo introducido en el apartado 4.4. De manera concreta, las variaciones con la concentración se han comparado cuantitativamente con los resultados de la Referencia 9, mostrando ambos juegos de valores una excelente concordancia.

Si bien la tendencia de disminución de las dimensiones al aumentar la concentración, encontrada para buenos disolventes, persiste para pequeños valores de ϵ/kT , se invierte para $\epsilon/kT \approx 0.3$, valor que corresponde a la zona de disolvente θ , como se discute más adelante.

El cambio de las dimensiones con el parámetro de interacción, manteniendo las otras variables fijas, no presenta ningún hecho inesperado. De esta manera, para pequeños e intermedios valores de ϕ , las dimensiones disminuyen al aumentar las interacciones polímero-polímero. Sólo para la concentración más alta estudiada, $\phi=0.75$, no se produce una variación definida (considerando las incertidumbres de los valores obtenidos). Por consiguiente, no se puede predecir una influencia significativa del disolvente en este caso ya cercano al fundido. Para sistemas diluidos y largas cadenas, se observa una fuerte disminución de las dimensiones al empeorar la calidad del disolvente. La cadena colapsa desde un estado de ovillo (buen disolvente) a una conformación globular para temperaturas inferiores a la temperatura θ .

La variación de las dimensiones con la longitud de la cadena, manteniendo los otros parámetros constantes, se estudia mediante los exponentes ν_R y ν_S (o en general ν), evaluados a partir de los ajustes

$$\langle R^2 \rangle \sim (N-1)^{2\nu} R \quad (5.1)$$

$$\langle S^2 \rangle \sim (N-1)^{2\nu} S \quad (5.2)$$

Los valores de dichos exponentes aparecen en las Tablas 5.1 y 5.2. Para una única cadena, estos exponentes varían desde el valor del exponente crítico dado para cadenas con volumen excluido⁵⁷, $\nu=0,588$, para $\epsilon/kT=0$, hasta valores cercanos al límite de esferas duras, $\nu=1/3$, para altos valores de la interacción polímero-polímero (estado colapsado). Para $\epsilon/kT \approx 0,3$ los exponentes son cercanos a $1/2$. Así, a esta zona se la considera dentro de la región θ . Sin embargo, la comparación con resultados previos^{5,107,128} indica una importante variación de los exponentes con el intervalo de longitudes de cadena considerado en la vecindad de la temperatura θ . Los cálculos llevados a cabo para largas cadenas^{5,128} conducen a un valor de $\epsilon/kT \approx 0,275$ para la temperatura θ . Para confirmar este valor, en la presente Memoria los resultados de $\langle R^2 \rangle$ obtenidos con $\epsilon/kT=0,275$ se han ajustado a la ecuación

$$\langle R^2 \rangle / b^2 = a (N-1)^{2\nu} [1 - c / \ln(N-1)] \quad (5.3)$$

que contiene correcciones logarítmicas² en la forma predicha por la teoría de grupos de renormalización¹²⁶. Los parámetros obtenidos son $2\nu=0,98$, $a=2,17$ y $c=0,73$, con una reducción del 50% en la suma relativa de las desviaciones cuadráticas con respecto al ajuste de la Ecuación 5.1. Mientras que un Camino Aleatorio No Reversible ideal conduciría a $\langle R^2 \rangle / [b^2(N-1)] = 1,5$ para una larga cadena en una red cúbica simple¹², el alto valor obtenido para el parámetro equivalente, a , en el ajuste de la Ecuación 5.3 se atribuye a interacciones ternarias. (El aumento de $\langle R^2 \rangle$ en condiciones θ con respecto al correspondiente valor promedio de cadena en condiciones sin perturbar se encuentra también en otras simulaciones previas con potenciales atractivo-repulsivo^{5,6}).

En cuanto a los valores del exponente ν para buenos disolventes y altas concentraciones de polímero, se aprecia en las Tablas 5.1 y 5.2 que difieren del exponente crítico de una única cadena, aproximándose a $\nu=1/2$ al aumentar ϕ . No obstante, este comportamiento se invierte para peores condiciones de disolvente. Así, para $\epsilon/kT=0.3$ se encuentra que las dimensiones medias y ν presentan un ligero incremento al aumentar la concentración. Además, parece que en el caso de polímeros en la región θ , un aumento de la concentración más allá de un cierto valor, provoca una moderada expansión de las cadenas, como una alternativa eficiente para minimizar el número de contactos polímero-disolvente con interacciones intermoleculares polímero-polímero adicionales. No está claro que esto sea un artificio debido a las restricciones de la red o que constituya un hecho en sistemas poliméricos reales. Para clarificar este punto se necesita más trabajo experimental, por ejemplo en el campo de la dispersión de neutrones.

5.2. RESULTADOS DE LA FUNCION DE DISTRIBUCION DEL VECTOR DISTANCIA EXTREMO-EXTREMO.

La función de distribución del vector distancia extremo-extremo se obtiene mediante la determinación del histograma de $F(R)$ frente a Δr , siguiendo el método comentado en el apartado 4.4.1. En las Figuras 5.1 y 5.2 se muestran los resultados obtenidos para la cadena más larga de 84 eslabones, en diferentes condiciones de concentración.

En la Figura 5.1 se representan las funciones de una única cadena en los casos de buen disolvente y disolvente θ . Como se puede apreciar, las condiciones del disolvente tienen una influencia fundamental en la forma de estas curvas. Así, la curva correspondiente a la región θ es muy cercana a la función gaussiana teórica (Ecuación 3.4) donde el valor introducido para

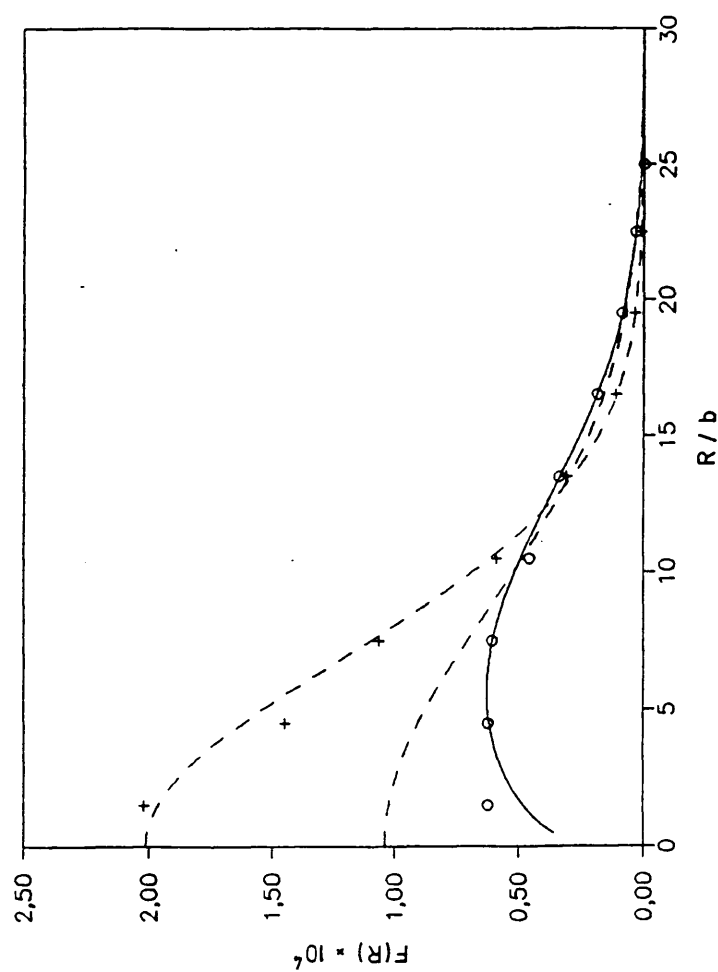


Figura 5.1.1.- Función de distribución del vector distancia extremo-extremo, $F(R)$, frente a R (en unidades reducidas) para una única cadena de 84 eslabones con $\epsilon/kT=0$ (círculos) y $\epsilon/kT=0.275$ (cruces). Las líneas discontinuas representan los resultados de la función gaussiana (Ecuación 3.4) correspondientes a los promedios de $\langle R^2 \rangle$ obtenidos en cada caso. La línea continua muestra la predicción de des Cloizeaux para el caso de buen disolvente (Ecuación 3.5).

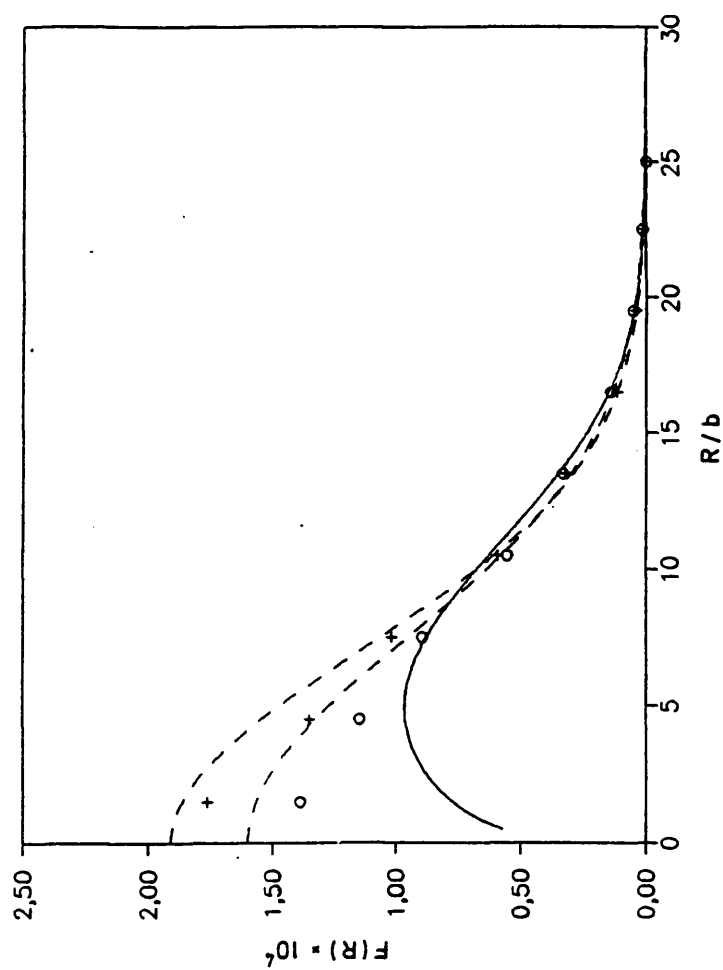


Figura 5.2.- Función de distribución del vector distancia extremo-extremo, $F(R)$, frente a R (en unidades reducidas) para una cadena de 84 eslabones con $\phi=0.38$ y $\epsilon/kT=0$ (círculos) ó $\epsilon/kT=0.3$ (cruces). Las líneas discontinuas representan los resultados de la función gaussiana (Ecuación 3.4) correspondientes a los promedios de $\langle R^2 \rangle$ obtenidos en cada caso. La línea continua muestra la predicción de des Cloizeaux para el caso de buen disolvente (Ecuación 3.5).

$\langle R^2 \rangle$ es el promedio calculado en la región θ con $\epsilon/kT=0.275$. Por otro lado, la función de distribución en el caso de buen disolvente ($\epsilon/kT=0$) en condiciones diluidas no se describe como una función gaussiana definida a partir del valor de $\langle R^2 \rangle$ obtenido en la correspondiente simulación, observándose una depresión de $F(R)$ para pequeños valores de R . Esta depresión ha sido descrita teóricamente mediante el llamado efecto de agujero de correlación². En la Figura 5.1 también se representa la curva teórica (Ecuación 3.5) basada en el desarrollo de des Cloizeaux⁵⁸. Esta curva muestra una buena concordancia con los resultados obtenidos en la simulación en red. El efecto también se reproduce para simulaciones en el continuo^{10,127}, en las que se encuentra una depresión aún más marcada debido, probablemente, a la ausencia de las restricciones de la red.

Los resultados para sistemas más concentrados se muestran en la Figura 5.2. En ella se aprecia la gran disminución de la depresión para pequeños valores de R en el caso de condiciones de buen disolvente, describiéndose ambas curvas (disolvente θ y buen disolvente) mediante funciones gaussianas (como se aprecia en la figura, la curva teórica dada en la Ecuación 3.5 no describe, en este caso, el comportamiento de $F(R)$ ya que al aumentar la concentración desaparece el efecto de agujero de correlación).

Como una aplicación inmediata de la función $F(R)$, se ha estudiado la función de distribución en la proximidad de $R=0$, relacionada de forma directa con las constantes de equilibrios de ciclación⁶¹. La dependencia con N de los resultados de la columna del histograma con menor valor de R , $F(R \rightarrow 0) \approx F(0)$, se ha analizado mediante un ajuste doble logarítmico de leyes de escala análogas a la dada en la Ecuación 3.8. Concretamente, el ajuste se ha llevado a cabo para

$$F(R \rightarrow 0) \sim (N-1)^{-\alpha} \quad (5.4)$$

Los resultados se incluyen en la Tabla 5.3. El valor de α para una única cadena en condiciones de buen disolvente muestra, a pesar de su alto intervalo de error, una excelente concordancia con la teoría de agujero de correlación^{2,41}.

Tabla 5.3.- Resultados de la función de distribución del vector distancia extremo-extremo para $R=0$, $F(0)$, y del exponente α de la Ecuación 5.4, a distintos valores de longitud de cadena, condición de disolvente y concentración.

Φ	ϵ/kT	$F(R \rightarrow 0) \times 10^4$				α
		$N=36$	$N=48$	$N=60$	$N=84$	
una cadena	0,	3.3 ± 0.1	1.79 ± 0.09	1.23 ± 0.07	0.62 ± 0.06	1.93 ± 0.09
	0,3	6.9 ± 0.2	4.7 ± 0.2	3.2 ± 0.2	2.4 ± 0.1	1.25 ± 0.06
0,38	0,	4.9 ± 0.1	3.0 ± 0.1	2.47 ± 0.08	1.39 ± 0.06	1.42 ± 0.05
	0,3	6.4 ± 0.1	4.0 ± 0.1	3.0 ± 0.1	1.77 ± 0.07	1.49 ± 0.04

Para disolvente θ y sistemas más concentrados, los resultados son menores, aunque cercanos, al valor de $\alpha=1.5$ esperado para una cadena que obedece a una distribución gaussiana para el vector distancia extremo-extremo. Las diferencias entre los distintos casos y las altas cotas de error son debidas a efectos de la red, así como a problemas numéricos asociados con los valores de los finitos intervalos empleados en la generación del histograma.

En cualquier caso, nuestro estudio permite mostrar que las constantes de ciclación de cadenas en sistemas diluidos y su dependencia con la longitud de las mismas se ven fuertemente afectadas por las condiciones de disolvente y concentración.

5.3. RESULTADOS DEL COEFICIENTE DE DIFUSION TRASLACIONAL.

A partir de las coordenadas de los eslabones que constituyen las cadenas del sistema, contenidas en los diferentes ciclos de la simulación, se evalúa la suma de los inversos de las distancias entre las distintas unidades de cadena. Los valores medios se estiman de la siguiente manera:

$$S_r = \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N \langle R_{ij}^{-1} \rangle \quad (5.5)$$

Los resultados obtenidos para sistemas no diluidos se omiten de la presente Memoria, al no tener una aplicación directa en el cálculo de propiedades a través de fórmulas sencillas. En cualquier caso, sus tendencias cualitativas se correlacionan claramente con los inversos de las correspondientes dimensiones medias. Sin embargo, los resultados para una cadena, sometidos a un particular análisis, se aplican al cálculo del coeficiente de difusión traslacional mediante la fórmula aproximada de Kirkwood⁸⁹ (Ecuación 3.23) no extensible a los otros sistemas más complejos.

Como ya se comentó en el apartado 4.4.1, se utiliza un valor del parámetro de interacción hidrodinámica de $h^* = 0.25$ que es coherente con el esperado para una subunidad gaussiana. Mediante este valor y la Ecuación 3.24 se obtiene $\sigma/b = 0.256$ que en unidades reducidas da el valor del radio del eslabón, σ , para la simulación.

En la Tabla 5.4 se muestran los valores de $D_e \xi/kT$ calculados para diferentes longitudes de cadena y condiciones de disolvente. Se aprecia que las variaciones al cambiar ϵ/kT son menores a las encontradas en el caso de las dimensiones medias, mientras que para $\epsilon/kT > 0.3$ se manifiesta un fuerte cambio para las cadenas más largas debido al colapso de ovillo a glóbulo. En la Tabla 5.4 también se muestran los valores del exponente crítico

v_D obtenido de un análisis de regresión lineal de la representación doble logarítmica de la ley de escala

$$D_t \sim (N-1)^{-v_D} \quad (5.6)$$

Los valores de v_D son muy similares a los exponentes encontrados en el caso de las dimensiones, aunque en la zona por debajo de la temperatura θ son ligeramente más altos, mostrándose así una transición al estado colapsado más suave.

Tabla 5.4.- Resultados obtenidos para el coeficiente de difusión traslacional de una cadena de polímero a partir de la Ecuación 3.23, para diferentes longitudes de cadena y condiciones de disolvente.

ϵ/kT	$(D_t \xi / kT) \times 10^2$				v_D
	N=36	N=48	N=60	N=84	
0.	11.12±0.01	9.39±0.01	8.25±0.02	6.76±0.02	0.575±0.003
0.1	11.34±0.01	9.62±0.01	8.47±0.02	6.96±0.02	0.562±0.003
0.2	11.63±0.02	9.91±0.01	8.76±0.02	7.31±0.02	0.534±0.003
0.275	11.87±0.02	10.20±0.02	9.05±0.02	7.60±0.03	0.518±0.004
0.3	11.97±0.02	10.29±0.02	9.14±0.03	7.75±0.03	0.508±0.004
0.32	12.07±0.02	10.37±0.02	9.31±0.03	7.88±0.03	0.496±0.004
0.34	12.15±0.02	10.49±0.02	9.43±0.02	8.00±0.03	0.485±0.004
0.4	12.37±0.02	10.81±0.02	9.70±0.03	8.48±0.03	0.446±0.004
0.5	12.91±0.02	11.38±0.02	10.41±0.03	9.26±0.03	0.394±0.004

En la Tabla 5.5 se recogen los resultados obtenidos para la magnitud ρ definida como la relación entre el radio de giro y el radio hidrodinámico de un polímero (Ecuación 3.27). Este parámetro se calcula fá-

cilmente a partir de datos experimentales de dispersión de luz (que proporcionan el radio de giro) y de medidas independientes del coeficiente de difusión traslacional a dilución infinita.

Tabla 5.5.- Valores de la magnitud ρ para una cadena de polímero obtenidos de la Ecuación 3.27, a distintas longitudes de cadena y condiciones de disolvente.

N+1	$\epsilon/kT=$	ρ		
		0.	0.275	0.5
36		1.505 \pm 0.006	1.426 \pm 0.008	1.312 \pm 0.007
48		1.518 \pm 0.007	1.43 \pm 0.01	1.301 \pm 0.009
60		1.52 \pm 0.01	1.44 \pm 0.01	1.276 \pm 0.011
84		1.53 \pm 0.02	1.44 \pm 0.02	1.212 \pm 0.014

De dicha tabla se deduce que ρ disminuye en condiciones de mal disolvente. La dependencia con N es pequeña, aunque experimenta cambios notables con ϵ/kT . Se puede obtener una estimación del correspondiente límite de ρ para largas cadenas (altos pesos moleculares) mediante la aplicación adecuada de métodos estadísticos. En este trabajo se ha empleado un análisis de regresión del tipo ρ vs. $(N-1)^{-1/2}$. Para buenos disolventes se obtiene de esta manera el valor límite $\rho=1.58\pm0.04$ en buena concordancia con el resultado $\rho=1.59\pm0.03$ que ha sido recientemente determinado¹²⁸ también por extrapolación de los valores obtenidos mediante las Ecuaciones 3.23 y 3.27 con S_r y $\langle S^2 \rangle$ calculados a partir de simulaciones en el continuo. (En dichas simulaciones se empleó el método de Dinámica Browniana de una cadena con eslabones gaussianos y un potencial repulsivo¹²⁷). El valor extrapolado para la región 0, $\epsilon/kT=0.275$, es $\rho=1.48\pm0.04$ también en perfecto acuerdo con el resultado $\rho=1.508$ obtenido a partir de la Ecuación 3.23 y la evaluación

exacta de D_t para el modelo gaussiano en el límite de cadena larga¹². Por tanto, parece que las restricciones de la red no introducen distorsión en estos límites. El aumento de ρ debido al efecto de volumen excluido con respecto a la región θ se predice mediante la teoría de grupos de renormalización¹²⁹ como una consecuencia del aumento parcial de la permeabilidad en las cadenas expandidas, variación concordante con la mayoría de los resultados experimentales.

Los valores de ρ para temperaturas inferiores a la temperatura θ , $\epsilon/kT \geq 0,5$, muestran una baja correlación en el análisis de regresión. El valor obtenido al ignorar la cadena más corta es $\rho = 0,95 \pm 0,06$. Este resultado se encuentra más cerca del valor correspondiente a una esfera dura, $\rho = 0,77$, que del límite de ovillo en buen disolvente o disolvente θ . Este hecho constituye una nueva manifestación del carácter globular de las cadenas colapsadas a temperaturas inferiores a la temperatura θ .

Por último, debemos mencionar que los valores de ρ calculados mediante la fórmula de Kirkwood⁶⁹ constituyen una cota superior de los valores reales¹³⁰⁻¹³², que sólo se pueden obtener por simulaciones dinámicas con interacción hidrodinámica fluctuante. Resultados previos para modelos en el continuo^{128,131,132} indican que los valores rigurosos pueden diferir en un 10-15% para condiciones θ y de buen disolvente.

5.4. RESULTADOS DEL FACTOR DE FORMA DE UNA CADENA.

El factor de forma de una única cadena se determina utilizando la Ecuación 3.34 para diferentes valores del vector de dispersión de luz, q , como se indicó en el apartado 4.4.1. En este trabajo se analiza la dependencia de $S(q)$ con la variable x , relacionada con q mediante la Ecuación 3.36. Representando los resultados en función de x se observan unas

variaciones muy pequeñas de la función $S(q)$ con las distintas variables de la simulación (longitud de cadena, condición de disolvente y concentración). En la Figura 5.3 se muestran algunas de las curvas junto con los resultados correspondientes a la función de Debye, válida para largas cadenas gaussianas (Ecuación 3.35), y a los de un Camino Aleatorio No Reversible en la red cúbica simple (cadena no perturbada). Estos últimos resultados se obtienen calculando el factor de forma mediante un método estático³⁸ en el que se generan configuraciones independientes en cada paso de simulación. Todas las simulaciones conducen a una misma curva a pesar de los diferentes valores de N , ϵ/kT y ϕ , mientras que los resultados teóricos y los de la cadena no perturbada se encuentran muy cercanos, mostrando una pequeña diferencia a altos valores de x .

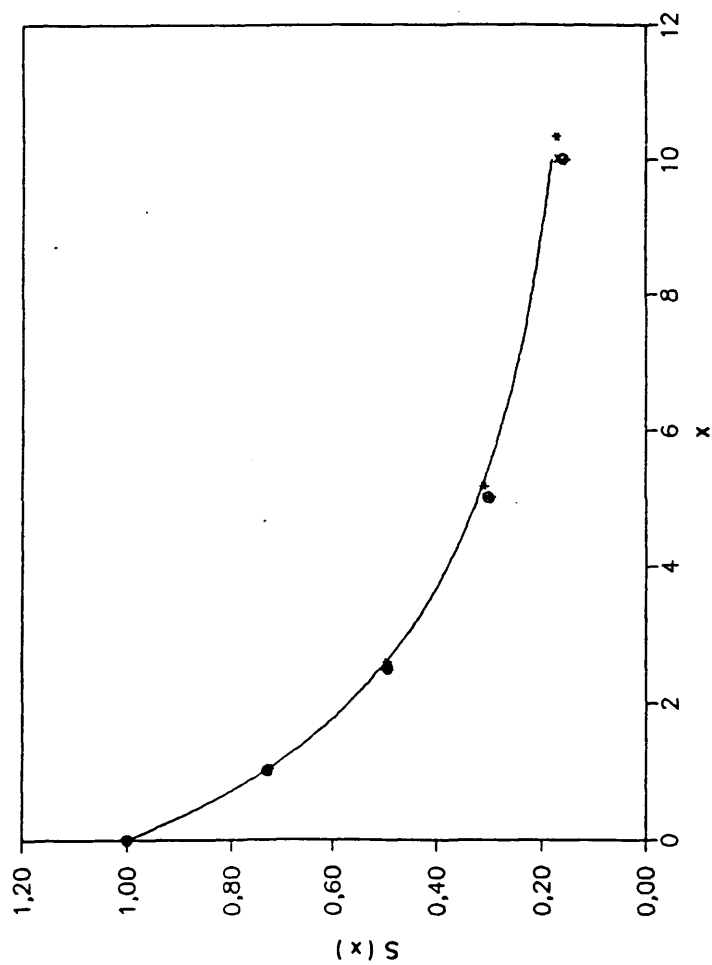


Figura 5.3.- Factor de forma de una cadena individual en función del parámetro x para diferentes condiciones de disolvente, longitud de cadena y concentración. (x) $N=84$, $\phi=0$, $\epsilon/kT=0.3$. (o) $N=36$, $\phi=0.75$, $\epsilon/kT=0$. (*) Camino Aleatorio No Reversible de 84 unidades. La línea continua representa la función de Debye (Ecuación 3.35).

6. DISPERSION DE LUZ POR SISTEMAS NO DILUIDOS
POLIMERO-DISOLVENTE. SEPARACION DE FASES.

6.1. DISPERSION DE LUZ POR SISTEMAS POLIMERO-DISOLVENTE.

Mediante la Ecuación 4.8 se procede a la evaluación de la función de dispersión colectiva, $S_{col}(q)$, a distintos valores del parámetro de interacción, ϵ/kT , concentración, ϕ , longitud de cadena, N , y vector de dispersión, q . Dado que la simulación se realiza en una red (lo que influye directamente en la obtención de la función $S_{col}(q)$, ya que en la Ecuación 4.8 los sumatorios se extienden a todos los puntos de la red), la variable q es discreta. Las componentes del vector de dispersión se calculan mediante la Ecuación 4.9. Los vectores con dos componentes nulas y una tercera distinta de cero simplifican los cálculos realizados en la Ecuación 4.8 ya que el producto escalar $q \cdot R_i$ se reduce a un sumando. Sin embargo, también se determina la función de dispersión colectiva para valores del módulo del vector q (con una o ninguna componente nula) intermedios a los dados por la serie de vectores antes descrita.

Como se aprecia en la Figura 6.1, la representación de la función $S_{col}(q)$ frente a la concentración muestra la misma tendencia que la encontrada en experimentos reales de dispersión de luz¹³³ para ϵ/kT y q fijos (lógicamente, la figura corresponde a unas condiciones de disolvente en las que no se encuentra separación de fases, como se muestra más adelante). Además, los resultados obtenidos para $S_{col}(q)$ en un sistema de una cadena, mediante la Ecuación 4.8, concuerdan perfectamente con los valores del factor de forma de una cadena dados por la Ecuación 3.34, para el mismo valor de q . (La relación entre ambos juegos de resultados se muestra en la Ecuación 3.46).

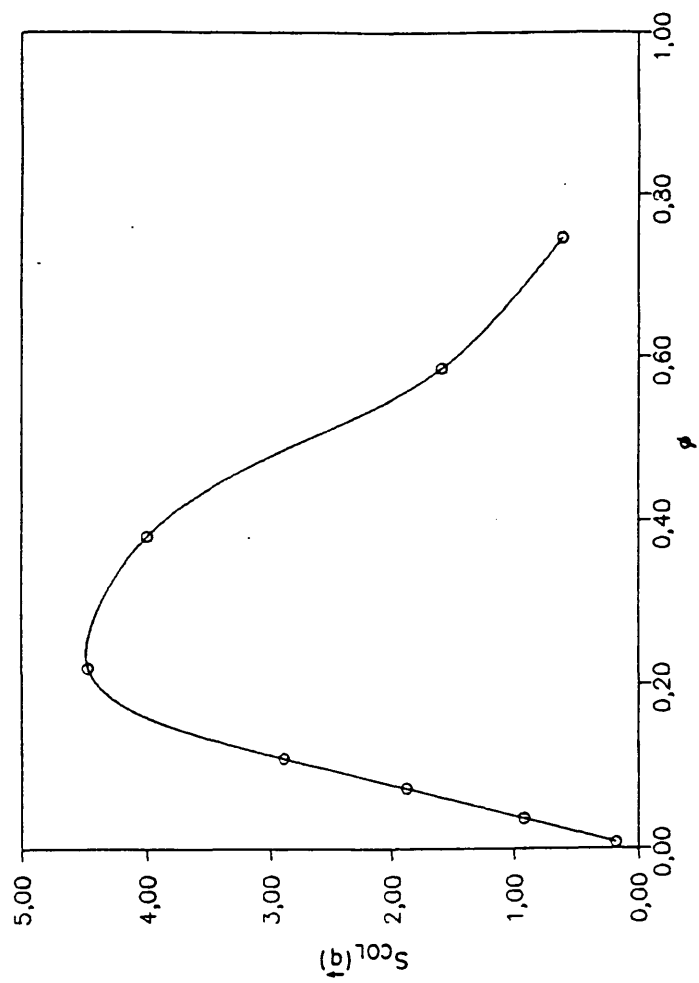


Figura 6.1.- Representación de la función de dispersión colectiva frente a la concentración para $N=36$ y $\epsilon/kT=0.3$.

6.1.1. Aplicación a la Obtención del Diagrama de Zimm.

Los resultados de simulación para el factor de dispersión colectivo pueden ordenarse en forma de diagramas de Zimm. En estos diagramas se representan, $N\phi S_{col}^{-1}(q)$ (magnitud relacionada con la variable experimental equivalente del factor de dispersión Rayleigh mediante la Ecuación 3.48) frente a la variable combinada $\mu\phi + q^2$, eligiéndose el valor de $\mu=100$ para espaciar convenientemente los puntos representados. En las Figuras 6.2 a 6.5 se muestran los diagramas de Zimm obtenidos para la cadena de 36 eslabones y en las condiciones de buen disolvente ($\epsilon/kT=0$ y $\epsilon/kT=0,2$) y disolvente θ ($\epsilon/kT=0,3$ y $\epsilon/kT=0,35$), respectivamente. Como puede apreciarse, el estudio se realiza en el régimen diluido y semidiluido con una concentración máxima de $\phi=0,22$ (en el caso de $\epsilon/kT=0,35$ se analizan concentraciones inferiores ya que a valores mayores se produce la separación de fases, como se muestra en el próximo apartado), y para valores máximos del módulo del vector de dispersión $q=2,587$. Si bien se investigaron concentraciones más altas, presentan ya curvaturas que impiden un análisis coherente mediante este procedimiento. Por otro lado, para valores grandes de q como los mostrados en las figuras, se observa cierta desviación de la linealidad (las líneas mostradas en estas figuras sirven sólo como ilustración de la tendencia).

Una vez representados los puntos obtenidos en la simulación (círculos) se han realizado extrapolaciones a $q \rightarrow 0$ (para disoluciones de igual concentración) y a $\phi \rightarrow 0$ (para puntos obtenidos con el mismo ángulo de dispersión). Los resultados de las extrapolaciones se simbolizan mediante aspas y cruces, y las curvas extrapoladas correspondientes se nombran por $q=0$ y $\phi=0$. Dichas curvas se someten a expresiones similares a las dadas en las Ecuaciones 3.49 y 3.50, concretamente

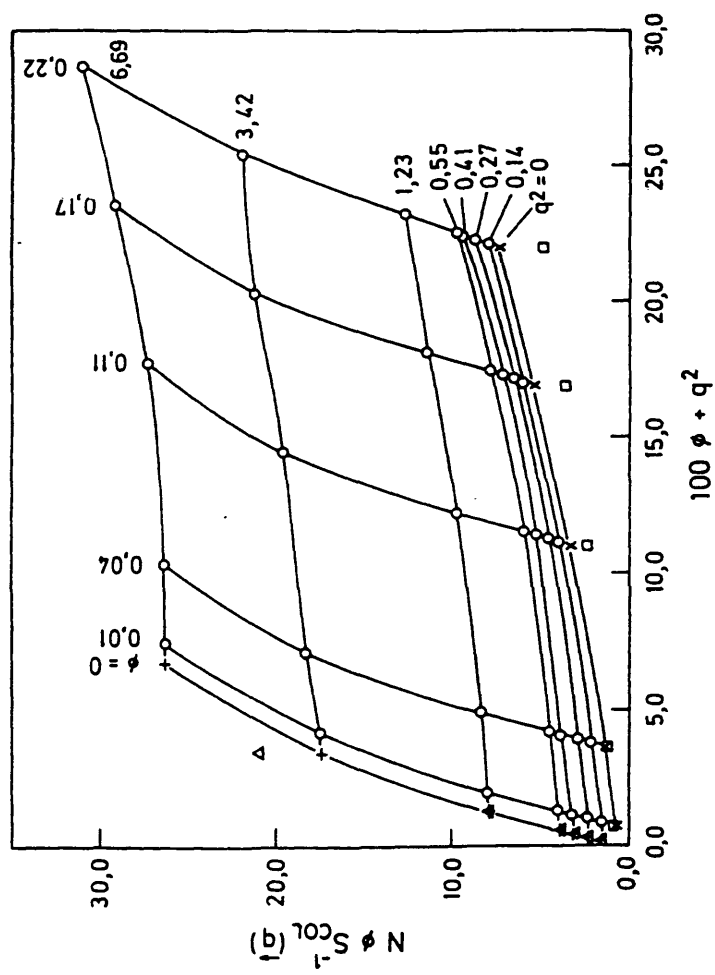


Figura 6.2.- Diagrama de Zimm en el sistema $N=36$, $\epsilon/\kappa T=0$.

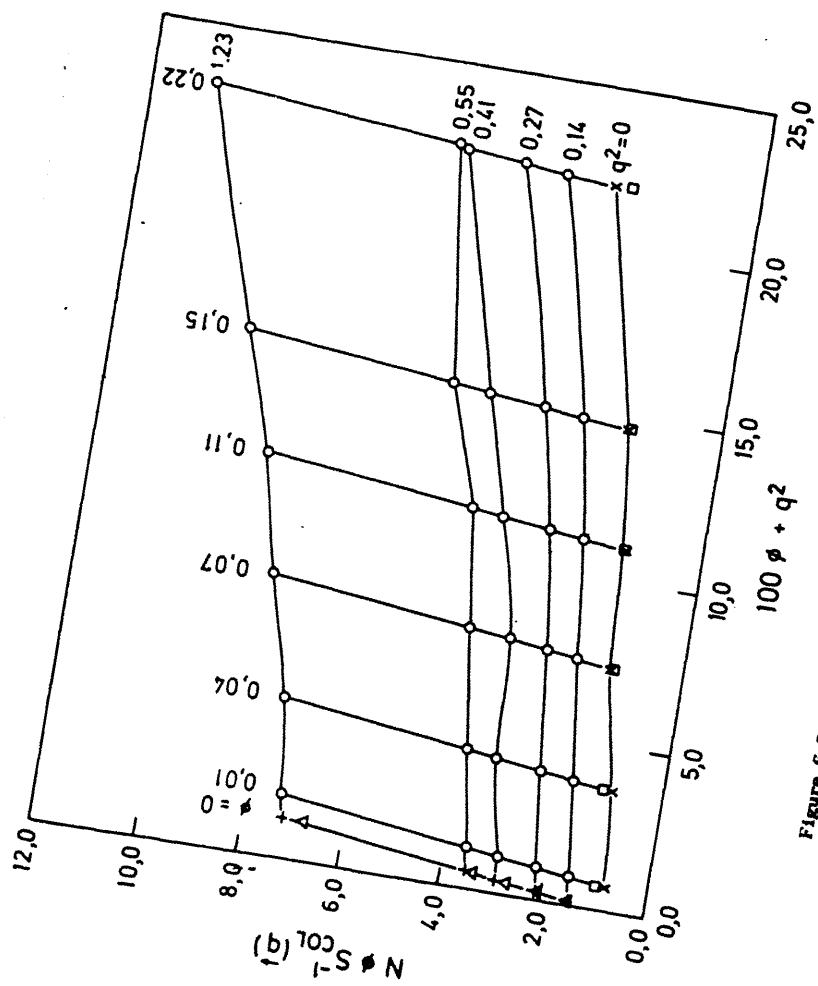


Figura 6.3.- Diagrama de Zimm en el sistema N=36, $\epsilon/KT=0.2$.

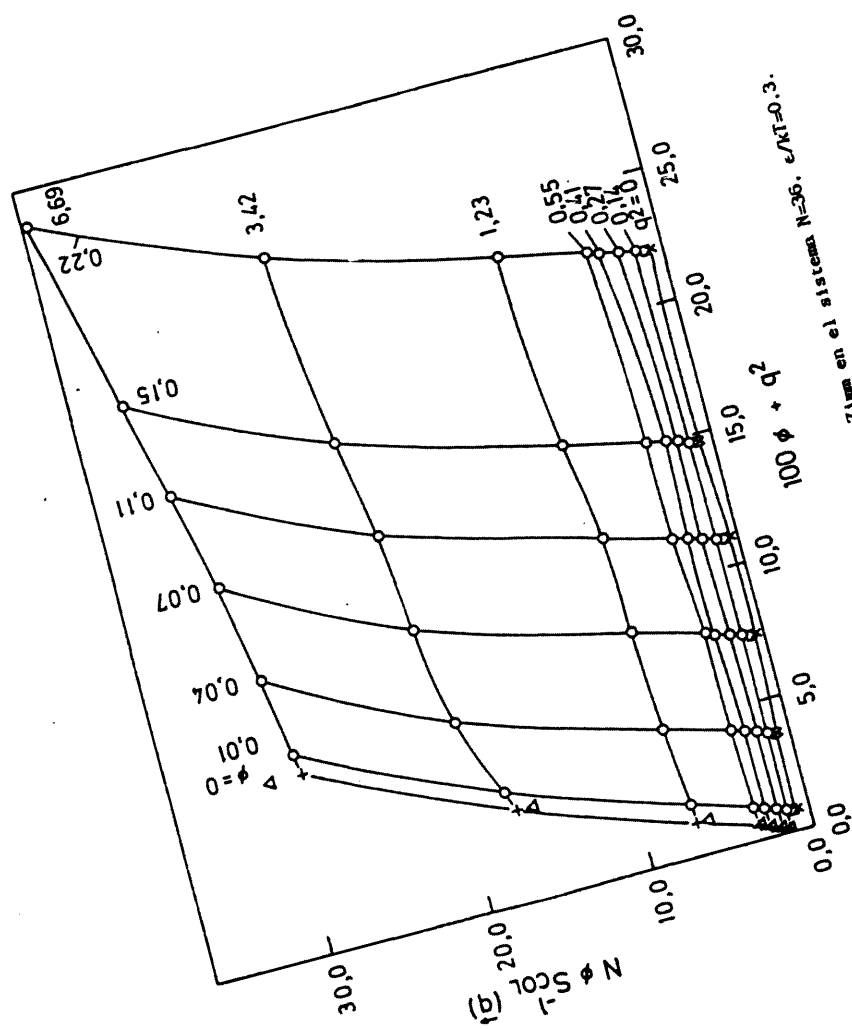


Figura 6.4.- Diagrama de Zimm en el sistema $N=36$, $\epsilon/\kappa T=0.3$.

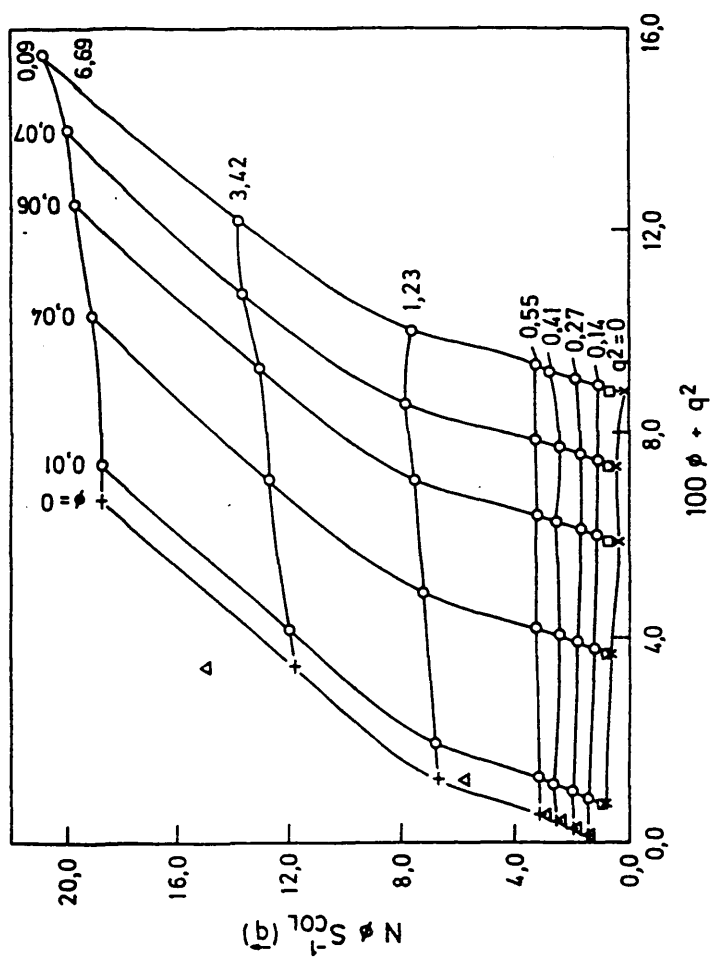


Figura 6.5.- Diagrama de Zimm en el sistema N-36, $\epsilon/kT=0,35$.

$$\left[N\phi S_{\text{col}}^{-1}(q) \right]_{q \rightarrow 0} = 1 + 2A_2 N\phi + \dots \quad (6.1)$$

$$\left[N\phi S_{\text{col}}^{-1}(q) \right]_{\phi \rightarrow 0} = 1 + (q^2/3)(S^2) + \dots \quad (6.2)$$

Como se muestra en las Ecuaciones 6.1 y 6.2, ambas extrapolaciones deben conducir a la misma ordenada en el origen de valor unidad y, además, de ellas deberían obtenerse magnitudes de interés como el radio de giro cuadrático medio y el segundo coeficiente del virial osmótico. En la Tabla 6.1 se muestran los mejores ajustes de las curvas extrapoladas a las Ecuaciones 6.1 y 6.2. De estos resultados se observa que en ningún caso se consigue la ordenada en el origen prevista por las ecuaciones, acercándose más al valor unidad a medida que empeora la calidad del disolvente. Asimismo, tampoco se obtienen buenas predicciones del radio de giro cuadrático medio (en comparación con la Tabla 5.2), sobrevalorándose en todos los casos su magnitud. Sin embargo, se encuentra la tendencia adecuada al disminuir las dimensiones de cadena cuando las condiciones del disolvente empeoran.

Tabla 6.1.- Resultados de las extrapolaciones de los datos de simulación a las Ecuaciones 6.1 y 6.2 para la cadena de 36 eslabones.

ϵ/kT	$\left[N\phi S_{\text{col}}^{-1}(q) \right]_{q \rightarrow 0}$		$\left[N\phi S_{\text{col}}^{-1}(q) \right]_{\phi \rightarrow 0}$	
	$2A_2 N$	Ord. Orig.	$(1/3)(S^2)$	Ord. Orig.
0	0.18	0.68	5.80	0.74
0.2	0.07	0.78	5.00	0.78
0.3	-0.04	0.90	4.28	0.88
0.35	-0.08	0.93	4.11	0.90

Los malos resultados recogidos en la Tabla 6.1 se deben a que no es posible conocer a la función de dispersión colectiva de forma continua para valores pequeños de q hasta $q=0$. Para comprobar esto, se procede a introducir las funciones teóricas que representan correctamente a las curvas extrapoladas, $\phi=0$ y $q=0$. En el caso de $\phi=0$ se tiene

$$\left[N\phi S_{col}^{-1}(q) \right]_{q \rightarrow 0} = S^{-1}(x) \quad (6.3)$$

donde $S^{-1}(x)$ es la inversa de la función de Debye dada en la Ecuación 3.35. La función de Debye es análoga a la función de dispersión colectiva para un sistema muy diluido (una cadena gaussiana), siendo muy útil al ofrecer una ecuación analítica sencilla para la obtención de resultados válidos aproximadamente para todos los sistemas en función de $q^2 \langle S^2 \rangle$ (como se mostró en la Figura 5.3 conduce a los mismos resultados que el factor de forma de una cadena en cualquier condición de disolvente, concentración y longitud de cadena).

Expresando la Ecuación 3.47 como

$$N\phi S_{col}^{-1}(q) = [1 + (q^2/3) \langle S^2 \rangle + \dots] [1 + 2A_2 N\phi + \dots] \quad (6.4)$$

e identificando ahora el primer factor del miembro de la derecha con $S^{-1}(x)$ (esto es, suponiendo bajos valores de x y sustituyendo así la Ecuación 3.37) se llega para $q=0$ a

$$\left[N\phi S_{col}^{-1}(q) \right]_{q \rightarrow 0} = N\phi S_{col}^{-1}(q_{min}) S(x) \quad (6.5)$$

En la Ecuación 6.5 se obtiene el valor de la función de dispersión colectiva para los valores más bajos de q a los que se realiza la simulación. Los resultados obtenidos para estas funciones teóricas se han incorporado tam-

bién a las Figuras 6.2 a 6.5. Así, los valores teóricos obtenidos para $\phi \rightarrow 0$ como $S^{-1}(x)$ se representan mediante triángulos, mientras que para los obtenidos con $q \rightarrow 0$ a través de la Ecuación 6.5 se utilizan cuadrados. Como se observa, los resultados de la extrapolación a $\phi \rightarrow 0$ de los datos de la simulación concuerdan perfectamente con la inversa de la función de Debye (Ecuación 6.3). Por otra parte estos valores difieren apreciablemente de los correspondientes al término $1+(q^2/3)\langle S^2 \rangle$, al ser los valores de q demasiado altos para considerar únicamente un término lineal en el desarrollo en serie de $S(x)$ en potencias de q^2 . Esto explica también que no pueda realizarse una extrapolación correcta a $q=0$, obteniéndose un valor de la ordenada en el origen distinto a la unidad. Desgraciadamente, dado que en la simulación en red los valores de q son discretos (como se mostró en la Ecuación 4.9^{so}), la extrapolación de la función de dispersión colectiva al valor de $q \rightarrow 0$ no puede realizarse obteniendo resultados de $S(q)$ para valores de q arbitrariamente pequeños. Sólo en el hipotético caso en el que el valor de la arista de la caja de la simulación fuese muy grande, $L \rightarrow \infty$, se podría pensar en semejante tipo de extrapolación.

Los resultados teóricos de la Ecuación 6.5 se obtienen para los dos valores más bajos de q . El ajuste de éstos mediante la Ecuación 6.1 conduce a resultados muy similares de A_2 para ambos valores de q . En todos estos ajustes se obtiene una ordenada en el origen del orden de 1.00 ± 0.05 . De esta manera se llega a una explicación satisfactoria del diagrama de Zimm directamente obtenido de los datos experimentales, resolviendo las aparentes discrepancias con las predicciones teóricas para las pendientes y ordenadas extrapoladas que se comentaron anteriormente.

Mediante los resultados teóricos obtenidos de $N\phi S_{col}^{-1}(q_{min})S(x)$ se procede a la evaluación de $2A_2N$ para diferentes valores de e/kT . La representación de ambas magnitudes se encuentra en la Figura 6.6. Estos resultados tienen gran interés desde el punto de vista cualitativo. Así, los valo-

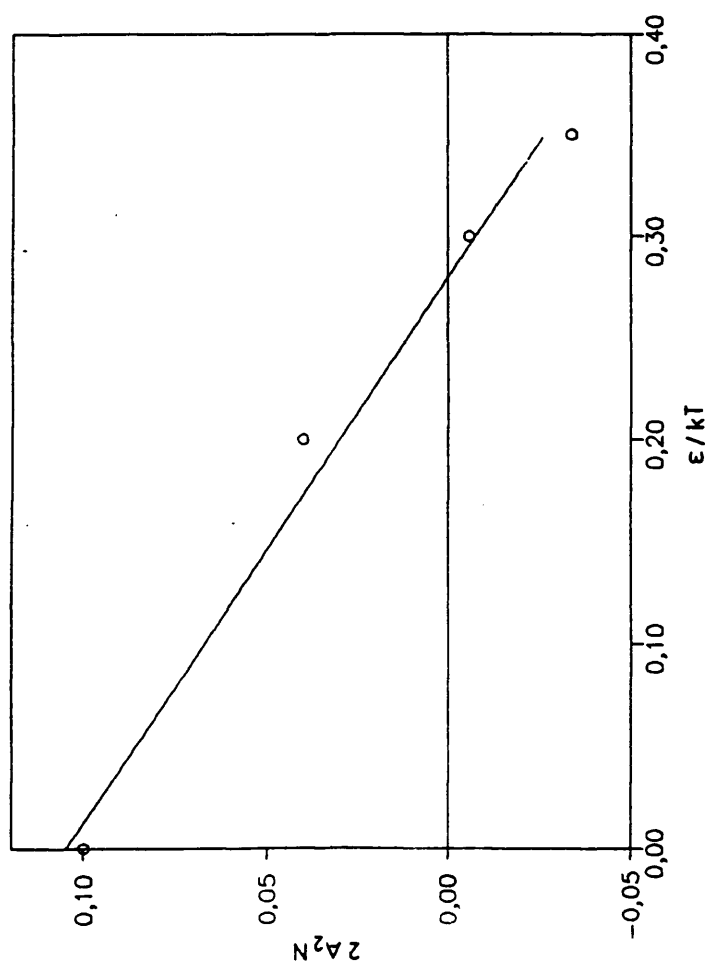


Figura 6.6.- Representación del segundo coeficiente del virial osmótico frente al parámetro de interacción para $N=36$. Los resultados se obtienen a partir de la simulación de un experimento de dispersión de luz.

res del segundo coeficiente del virial osmótico son positivos en el caso de altas temperaturas ($\epsilon/kT \geq 0$), mientras que para temperaturas inferiores a la temperatura θ (cuyo valor es $\epsilon/k\theta = 0,275^{5,125}$) se obtiene $A_2 < 0$. Además, puede observarse como para $\epsilon/kT = 0,3$, $A_2 < 0$ por el hecho de estar bajo la temperatura θ , aunque a este valor la cadena de 36 eslabones no experimenta separación de fases, como se muestra en el apartado 6.2. Todas estas tendencias cualitativas pueden observarse también directamente en las curvas extrapoladas a $q \rightarrow 0$ de los diagramas de Zimm. De la Figura 6.6 con los resultados cuantitativos para A_2 se puede estimar el valor de la temperatura θ . El valor interpolado $A_2 = 0$ se obtiene para $\epsilon/k\theta = 0,28 \pm 0,05$, resultado coherente con el más exacto de $\epsilon/k\theta = 0,275$ obtenido para cadenas más largas a través de dimensiones, tanto en la bibliografía^{5,125} como a partir de las presentes simulaciones. Naturalmente, el valor del parámetro $\epsilon/k\theta$ calculado a partir de A_2 lleva asociado un error estadístico considerable debido a los distintos ajustes implicados en su obtención.

6.2. OBTENCION DE LA CURVA ESPINODAL Y COMPARACION CON LA TEORIA DE CAMPO MEDIO.

El diagrama de separación de fases en un sistema polímero-disolvente puede obtenerse partiendo de datos de dispersión de luz. En efecto, la resolución de la Ecuación 3.64 para distintos valores de temperatura, o en este caso, del parámetro ϵ/kT , permite encontrar la curva espinodal, o curva limitante de mezclas inestables y metaestables, en el sistema polímero-disolvente de interés. Así, cuando los resultados de simulación muestran que $S_{col}^{-1}(0) < 0$, el sistema se encuentra separado en dos fases diferentes¹³⁴⁻¹³⁶. Sin embargo, la aplicación de la Ecuación 3.64 no es inmediata ya que, por lo general, no se disponen de valores numéricos

directamente calculados para $S_{col}(0)$. De esta manera, se debe encontrar alguna forma de extrapolar los resultados de $S_{col}(q)$, obtenidos por la Ecuación 4.8, a $q=0$. Dicha extrapolación puede en principio realizarse mediante la expresión de Ornstein-Zernike¹³⁷, similar a la Ecuación 3.37 y que se escribe como

$$S_{col}^{-1}(q) = S_{col}^{-1}(0) [1 + f_c q^2] \quad (6.6)$$

siendo f_c la longitud de correlación asociada con las fluctuaciones de concentración. En la Memoria se utilizan los valores de q más bajos de la serie de los comentados en el apartado 4.4.1.

En la Tabla 6.2 se recogen los valores de la función de dispersión colectiva determinados en este trabajo para la cadena de 36 eslabones a diferentes valores de q , ϵ/kT y ϕ . Con los datos mostrados en la Tabla 6.2 se procede a representar $S_{col}^{-1}(q)$ frente a q^2 , de acuerdo con la Ecuación 6.6. En la Figura 6.7 se muestran tres representaciones de este tipo. Las dos primeras corresponden a la concentración $\phi=0,11$, para los valores de $\epsilon/kT=0,3$ (Figura 6.7.A en la que no aparece separación de fases) y $\epsilon/kT=0,5$ (Figura 6.7.B que muestra una típica imagen de fases separadas). La Figura 6.7.C que corresponde a un sistema con $\phi=0,66$ y $\epsilon/kT=0,5$, muestra un caso de fases separadas de curvatura opuesta al de la Figura 6.7.B. De la extrapolación de estas representaciones se obtiene el valor de $S_{col}^{-1}(0)$, necesario para determinar la curva espinodal del sistema polímero-disolvente mediante la técnica de dispersión de luz (Ecuación 3.64). Sin embargo, la extrapolación de $S_{col}^{-1}(q)$ frente a q^2 no siempre resulta sencilla debido a los escasos valores de q a los que se puede llevar a cabo la simulación en la red. A pesar de todo, las curvas de $S_{col}^{-1}(q)$ frente a q^2 se someten bastante bien a polinomios de primer o segundo grado como máximo, siendo fácil la predicción del signo de $S_{col}^{-1}(0)$, como se puede apreciar en la Figura 6.7.

Tabla 6.2.- Resultados de la función de dispersión colectiva para la cadena de 36 eslabones a diferentes condiciones de ángulo de dispersión, concentración y temperatura.

$\epsilon/kT = 0$

q	ϕ=	S _{col} (q)						
		0.0073	0.0366	0.1099	0.1685	0.2198	0.3810	0.7474
0.37		0.161	0.605	0.995	1.010	1.002	0.717	0.303
0.74		0.065	0.294	0.671	0.777	0.821	0.737	0.281
1.11		0.033	0.158	0.408	0.535	0.627	0.626	0.273
1.85		0.015	0.072	0.202	0.286	0.361	0.448	0.267
2.59		0.010	0.050	0.145	0.208	0.255	0.357	0.242

$\epsilon/kT = 0.3$

q	$\phi =$	$S_{col}(q)$						
		0.0073	0.0366	0.0733	0.1099	0.1465	0.2198	0.3810
0.37		0.180	0.922	1.879	2.884	3.387	4.469	4.001
0.74		0.080	0.380	0.759	1.003	1.316	1.724	1.957
1.11		0.038	0.179	0.341	0.500	0.595	0.808	0.945
1.85		0.015	0.068	0.130	0.189	0.239	0.338	0.463
2.59		0.009	0.044	0.085	0.122	0.156	0.216	0.319

$\phi =$ 0.5862 0.7474

q	$\phi =$	0.5862	0.7474
0.37		1.583	0.614
0.74		1.156	0.543
1.11		0.794	0.444
1.85		0.445	0.318
2.59		0.336	0.257

$\epsilon/kT = 0.35$

q	$\phi =$	$S_{col}(q)$						
		0.0366	0.0586	0.0733	0.0879	0.1099	0.1465	0.2198
0.37		1.070	1.902	2.429	3.060	3.894	5.477	8.263
0.74		0.406	0.660	0.805	0.984	1.162	1.546	1.781
1.11		0.184	0.283	0.340	0.419	0.492	0.600	0.809
1.48		0.104	0.162	0.194	0.230	0.284	0.349	0.463
1.85		0.069	0.107	0.132	0.152	0.284	0.349	0.463

$\phi =$ 0.2931 0.3224 0.3371 0.3810 0.7474

q	$\phi =$	0.2931	0.3224	0.3371	0.3810	0.7474
0.37		9.422	8.445	7.952	7.236	0.675
0.74		2.098	2.105	2.319	2.165	0.623
1.11		0.948	0.960	1.023	1.065	0.507
1.48		0.567	0.589	0.627	0.645	0.384
1.85		0.322	0.325	0.329	0.323	0.321

Tabla 6.2.- Continuación.

$\epsilon/kT = 0.38$

q	$\phi =$	$S_{col}(q)$						
		0.0366	0.0586	0.0733	0.0879	0.1099	0.2198	0.3810
0.37		1.133	2.250	3.187	4.349	5.769	12.184	10.386
0.74		0.432	0.697	0.821	0.997	1.212	1.862	2.200
1.11		0.196	0.291	0.356	0.399	0.475	0.749	1.073
1.48		0.106	0.156	0.189	0.219	0.267	0.440	0.604
1.85		0.066	0.100	0.121	0.143	0.175	0.305	0.434
q	$\phi =$	0.4250	0.4396	0.4543	0.5129	0.7474		
0.37		10.133	9.008	9.118	4.990	0.770		
0.74		2.428	2.580	2.136	2.065	0.706		
1.11		1.086	1.073	1.166	1.015	0.509		
1.48		0.631	0.619	0.620	0.637	0.399		
1.85		0.427	0.441	0.446	0.483	0.325		

$\epsilon/kT = 0.4$

q	$\phi =$	$S_{col}(q)$						
		0.0073	0.0366	0.0586	0.0733	0.1099	0.1465	0.3810
0.37		0.187	1.311	2.554	3.401	7.006	10.404	21.405
0.74		0.087	0.455	0.704	0.889	1.244	1.479	2.369
1.11		0.041	0.189	0.290	0.357	0.483	0.584	0.988
1.48		—	—	0.153	—	—	—	—
1.85		0.015	0.065	0.099	0.123	0.169	0.209	0.380
2.59		0.009	0.040	—	0.076	0.105	0.127	0.253
q	$\phi =$	0.4396	0.4616	0.4836	0.4983	0.5129	0.5862	0.7474
0.37		11.552	11.529	11.053	8.452	7.075	4.010	0.803
0.74		2.532	2.247	2.345	2.240	2.061	1.841	0.676
1.11		0.968	1.062	1.001	0.968	1.072	0.977	0.516
1.48		0.642	0.619	0.648	0.655	0.628	—	—
1.85		0.445	0.459	0.437	0.455	0.464	0.463	0.351
2.59		—	—	—	—	—	0.295	0.250

$\epsilon/kT = 0.5$

q	$\phi =$	$S_{col}(q)$						
		0.0073	0.0220	0.0293	0.0366	0.0586	0.0733	0.0879
0.37		0.197	0.913	1.597	2.464	5.898	8.942	12.463
0.74		0.099	0.342	0.486	0.614	0.965	1.123	1.203
1.11		0.045	0.127	0.164	0.185	0.242	0.283	0.317
1.48		0.023	0.061	0.076	0.089	0.120	0.141	0.162
1.85		0.014	0.037	0.046	0.054	0.078	0.092	0.102

Tabla 6.2.- Continuación.

<u>q</u>	<u>$\phi=$</u>	<u>0.1099</u>	<u>0.1465</u>	<u>0.4763</u>	<u>0.5276</u>	<u>0.5862</u>	<u>0.6595</u>	<u>0.6815</u>
0.37		17,445	25,222	57,403	41,260	29,913	11,829	7,852
0.74		1,493	1,561	2,357	1,987	1,923	1,695	1,854
1.11		0.366	0.449	0.828	0.850	0.817	0.785	0.915
1.48		0.183	0.236	0.447	0.500	0.470	0.519	0.522
1.85		0.120	0.149	0.307	0.327	0.366	0.382	0.370
<u>q</u>	<u>$\phi=$</u>	<u>0.7181</u>	<u>0.7474</u>					
0.37		3,543	2,215					
0.74		1,316	1,128					
1.11		0.735	0.597					
1.48		0.463	0.464					
1.85		0.358	0.334					

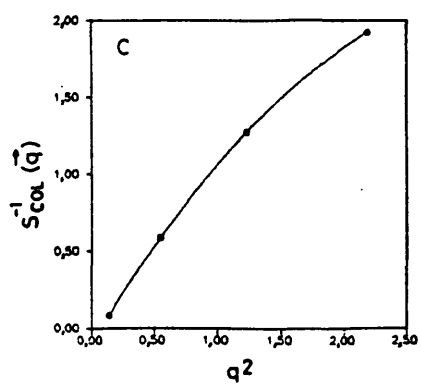
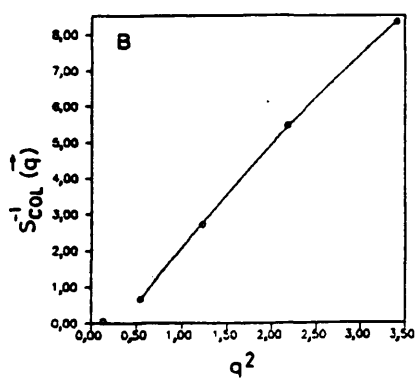
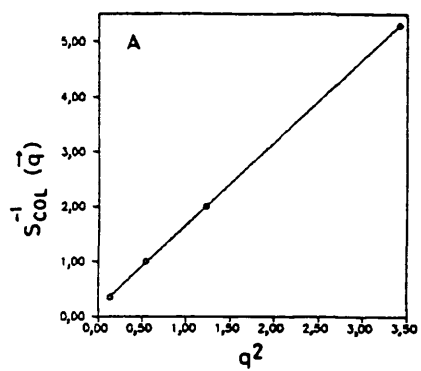


Figura 6.7.- Extrapolaciones de $S_{col}^{-1}(q)$ frente a q^2 para $N=36$.

(A) $\epsilon/kT=0.3$, $\phi=0.11$. (B) $\epsilon/kT=0.5$, $\phi=0.11$. (C) $\epsilon/kT=0.5$, $\phi=0.66$.

Una vez realizadas las diferentes extrapolaciones para el mismo valor de ϵ/kT a una longitud de cadena dada, se obtienen los resultados de $S_{col}^{-1}(0)$ para distintos valores de ϕ . La obtención de curvas de $S_{col}^{-1}(0)$ frente a ϕ razonablemente suaves constituye un criterio fundamental para confirmar la fiabilidad de las extrapolaciones a $q \rightarrow 0$, anteriormente mencionadas. En la Figura 6.8 se muestran las representaciones de $S_{col}^{-1}(0)$ frente a ϕ para $N=36$ en dos condiciones de disolvente distintas. Para $\epsilon/kT=0,3$ se observa que $S_{col}^{-1}(0) > 0$ (Figura 6.8.A), no produciéndose así, la separación de fases en el sistema, mientras que para $\epsilon/kT=0,5$ (Figura 6.8.B) se aprecia dicha separación de fases. (De esta representación, la zona en que $S_{col}^{-1}(0) < 0$ no tiene sentido físico, correspondiéndose con la región de fases separadas). En cualquier caso, y de acuerdo a la Ecuación 3.64 es necesario encontrar las dos concentraciones a las que la función $S_{col}^{-1}(0)$ se anula, manteniendo fijas las condiciones de disolvente y de longitud de cadena. Estas dos concentraciones, que son fácilmente determinadas gracias a la forma de las curvas representadas en la Figura 6.8 en la zona de intersección con el eje de abscisas, definen dos puntos de coordenadas $(\phi', \epsilon/kT)$ y $(\phi'', \epsilon/kT)$, que forman parte de la curva espinodal del sistema. Ambos valores se corresponden con los mostrados en las Figuras 3.3.B y 3.4.B para las llamadas fases coexistentes.

Tras obtener los puntos pertenecientes a la curva espinodal para ϵ/kT y N fijos, se procede a la determinación de otros puntos cambiando las condiciones del disolvente. Cuando se obtienen suficientes puntos se procede a representar la curva espinodal para un valor concreto de N . En la Figura 6.9 se muestra en línea continua la curva espinodal (obtenida al unir los resultados de nuestro procedimiento por una curva suave de interpolación) para la cadena de 36 eslabones junto con la determinada mediante la teoría de campo medio a partir de la Ecuación 3.56 (línea discontinua). La curva de simulación está más abierta que la dada por la teoría de campo

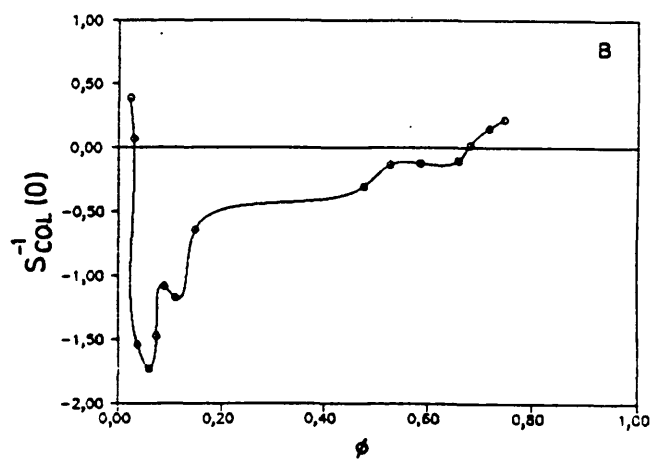
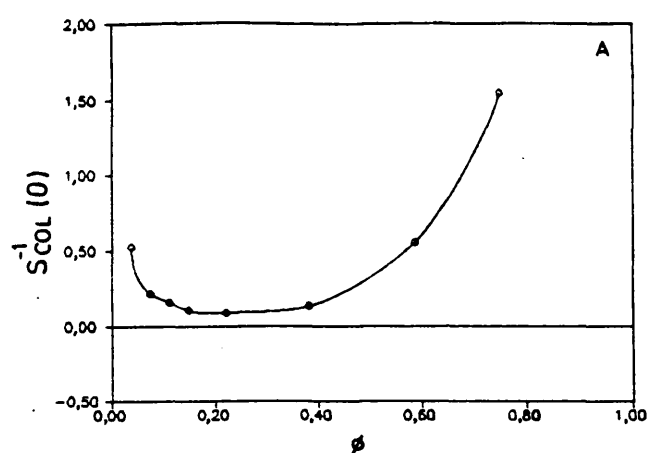


Figura 6.8.- Representación de $S_{col}^{-1}(0)$ en función de la concentración para $N=36$. (A) $\epsilon/kT=0.3$. (B) $\epsilon/kT=0.5$. Los puntos obtenidos de la simulación se unen mediante una curva suave de interpolación. La intersección de esta curva con el eje de abscisas determina las dos fases coexistentes para un sistema dado.

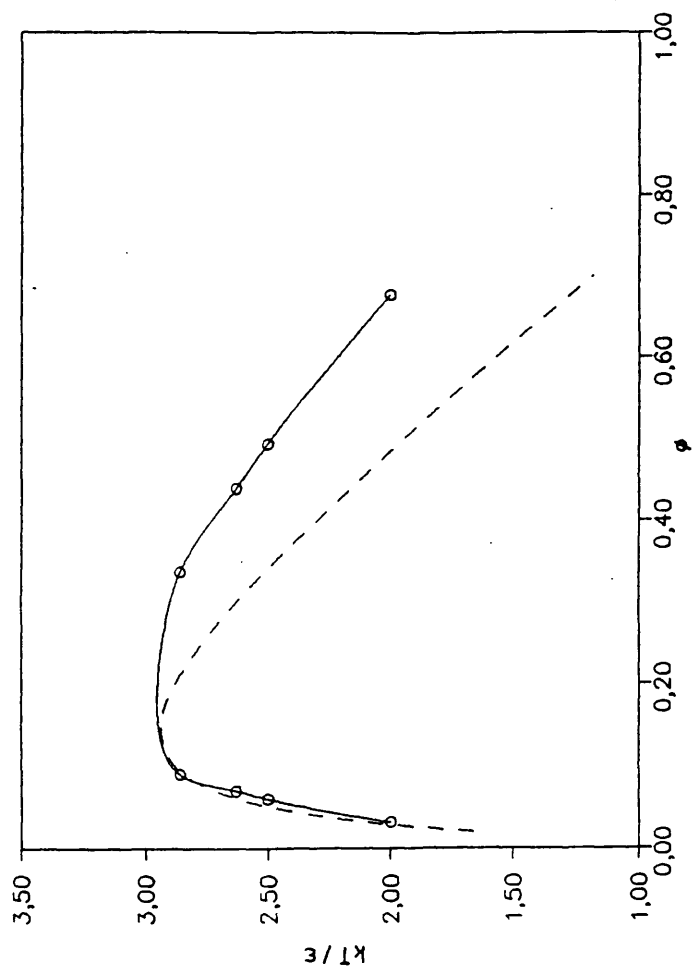


Figura 6.9.- Representación de la curva espinodal para $N=36$. La línea continua une los puntos de simulación y la línea a trazos muestra la predicción de la teoría de campo medio (Ecuación 3.56).

medio para el mismo valor de N , en concordancia con el comportamiento observado previamente en varios trabajos experimentales^{1,138,139} (Figura 3.5).

Las curvas espinodales obtenidas semejantemente para las longitudes de cadena objeto de estudio se muestran en la Figura 6.10. La tendencia de las curvas espinodales frente a la longitud de la cadena (o peso molecular) es análoga a la encontrada en trabajos experimentales previos^{1,138-140}. A partir de las curvas mostradas en la Figura 6.10 se han obtenido gráficamente las coordenadas de los puntos críticos para cada una de las longitudes de cadena estudiadas. En la Tabla 6.3 se muestran estos resultados, junto con los valores del parámetro crítico de interacción de Flory obtenido en la simulación mediante la relación²

$$\chi_c = 2 \epsilon / kT_c \quad (6.7)$$

donde el factor numérico se obtiene teniendo en cuenta el índice de coordinación de la red cúbica simple e ignorando los efectos de unidades terminales de la cadena.

Tabla 6.3.- Coordenadas críticas obtenidas a partir de la simulación para diferentes valores del peso molecular (longitud de cadena).

N	χ_c^{sim}	ϕ_c^{sim}
18	0.74	0.24
36	0.66	0.18
60	0.62	0.14
84	0.61	0.12

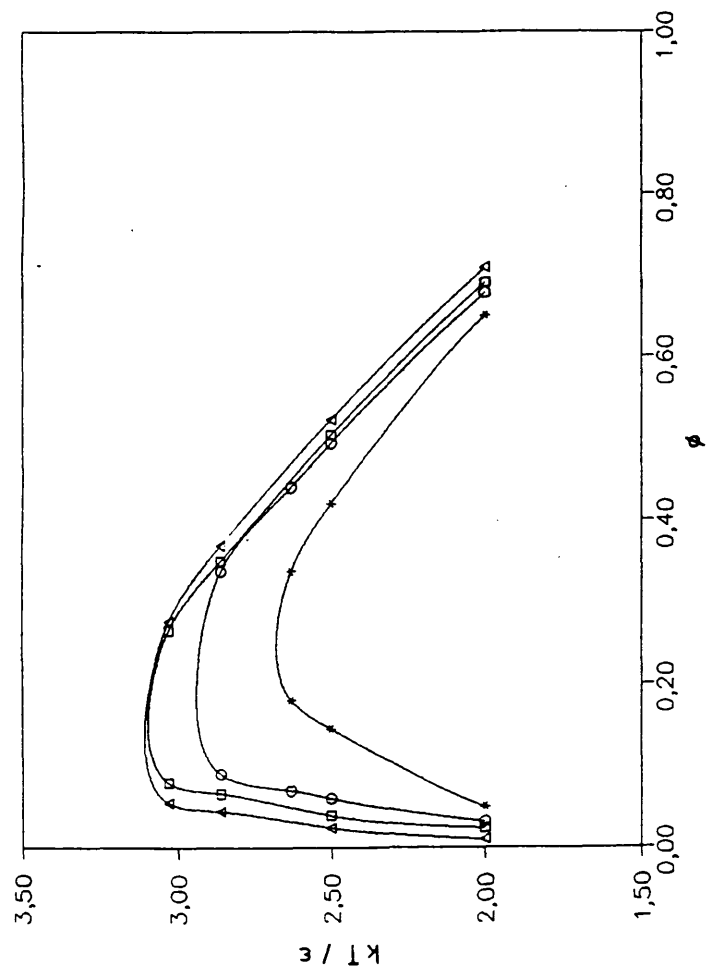


Figura 6.10.- Curvas espínodales obtenidas de la simulación. N=18 (asteriscos). N=36 (círculos). N=60 (cuadrados). N=84 (triángulos). Las líneas sirven sólo para unir los resultados de simulación.

En la Tabla 6.4 se encuentran las predicciones de los parámetros críticos dadas mediante la teoría de campo medio (Ecuaciones 3.58, 3.60 y 3.61) y obtenidas de datos experimentales^{3,141}.

Tabla 6.4.- Valores de las coordenadas críticas obtenidos a partir de la aplicación de la teoría de campo medio y de leyes de escala de tipo empírico.

N	χ_c^{Flory}	ϕ_c^{Flory}	ϕ_c^{exp}
18	0.74	0.24	0.33
36	0.67	0.17	0.26
60	0.63	0.13	0.21
84	0.61	0.11	0.19

Como se aprecia de la comparación de ambas tablas, los resultados obtenidos en la simulación responden aproximadamente a las previsiones de campo medio dadas por las Ecuaciones 3.60 y 3.61. Los ajustes de los parámetros críticos de la simulación frente a la longitud de la cadena conducen a las expresiones

$$\phi_c \sim N^{-0.45 \pm 0.01} \quad (6.8)$$

$$\chi_c \sim N^{-0.52 \pm 0.04} \quad (6.9)$$

Mientras que la ley de escala del parámetro χ_c es congruente con la obtenida experimentalmente³ y mediante la teoría de campo medio², el resultado para ϕ_c se sitúa entre el experimental^{3,141} que oscila entre -0.38 ó -0.40 y el proporcionado por la teoría de campo medio³, -0.50. Aunque los valores obtenidos para ϕ_c en el presente trabajo se apartan de los dados por la

teoría de campo medio como se podía esperar, no llegan a reflejar el exponente de escala seguido por los resultados experimentales. La dificultad estriba en el aplanamiento que sufre la curva espinodal en la zona del punto crítico, debido a las fluctuaciones de concentración en esta región. Dada esta forma de la curva espinodal, las simulaciones realizadas a temperaturas cercanas a la temperatura crítica no pueden proporcionar puntos de la curva en la zona crítica con suficiente precisión. Por este motivo, dicha zona crítica sólo puede ser abordada gráficamente, obteniendo los valores del mínimo a partir de las curvas suaves de interpolación. Esto constituye una dificultad adicional para la determinación de las coordenadas críticas.

Puesto que la dependencia de x_c con la longitud de la cadena predicha por la teoría de campo medio es la correcta, se puede obtener también la dependencia de la temperatura crítica, T_c , con la longitud de la cadena mediante las Ecuaciones 3.62 y 3.63. Para aplicar los resultados de la simulación, estas ecuaciones se transforman en

$$\epsilon/kT_c = \epsilon/k\theta [1 + A \{1/N^{1/2} + 1/(2N)\}] \quad (6.10)$$

$$\epsilon/kT_c \approx \epsilon/k\theta [1 + B/N^{1/2}] \quad (6.11)$$

Los ajustes de la Ecuación 6.10 conducen a $\epsilon/k\theta=0,255\pm0,004$ y $A(\epsilon/k\theta)=0,43\pm0,02$, mientras que de la Ecuación 6.11 se obtiene $\epsilon/k\theta=0,249\pm0,005$ y $B(\epsilon/k\theta)=0,50\pm0,03$. Los resultados de la temperatura θ son próximos al valor de $\epsilon/k\theta=0,275$ obtenido mediante el análisis de dimensiones, tanto en este trabajo como en simulaciones previas de cadenas largas^{5,125}.

Para estudiar las inmediaciones de la curva de coexistencia se utilizan los resultados de la curva espinodal cercanos al punto crítico,

región en la que ambas curvas se encuentran próximas². En la Tabla 6.5 se muestran los valores determinados en la simulación para la obtención de la curva espinodal. Dichos valores se utilizan para obtener ciertos exponentes críticos de la vecindad de la curva de separación de fases, que aparecen en leyes de escala del tipo

$$\phi'' - \phi' \sim (\chi - \chi_c)^\beta N^{-1/2 + \beta/2} \quad (6.12)$$

El exponente β se obtiene mediante la teoría de grupos de renormalización siendo su valor $\beta = 0.327 \pm 0.002^{142}$, con lo que el exponente de la dependencia con N es aproximadamente de -0.34 . Tales resultados se confirman plenamente desde el punto de vista experimental¹⁴³⁻¹⁴⁶. Los valores obtenidos mediante la teoría de campo medio son $\beta = 0.50$, que implica un exponente para la dependencia con N de $-0.25^{2,3,141}$.

Con los resultados mostrados en la Tabla 6.5 no es posible la obtención del exponente β para un valor de N fijo, debido a que en todos los casos es necesario utilizar algunos valores de ϵ/kT muy alejados de ϵ/kT_c y, por lo tanto, fuera de los límites de aplicabilidad de la Ecuación 6.12. Mediante la obtención gráfica de juegos de valores del tipo $(\epsilon/kT, \phi'', \phi')$, cercanos al punto crítico, no se consigue determinar el exponente β antes indicado. Por otro lado, a partir de los resultados obtenidos en la simulación se encuentra la dependencia correcta con la longitud de cadena. Así, para $\epsilon/kT = 0.35$ y todas las longitudes de cadena posibles en este caso (con este valor de ϵ/kT no existe separación de fases para $N=18$), se obtiene la ley de escala

$$\phi'' - \phi' \sim N^{-0.32 \pm 0.07} \quad (6.13)$$

Este valor de $\epsilon/kT = 0.35$ es adecuado para las cadenas de 36, 60 y 84 eslabo-

Tabla 6.5.- Resultados obtenidos mediante simulación para las curvas espinodales de distintos valores de la longitud de cadena.

<u>N</u>	<u>ϵ/kT</u>	<u>ϕ''</u>	<u>ϕ'</u>
18	0,38	0,34	0,18
	0,4	0,42	0,15
	0,5	0,65	0,05
36	0,35	0,34	0,09
	0,38	0,44	0,07
	0,4	0,49	0,06
	0,5	0,68	0,03
60	0,33	0,27	0,08
	0,35	0,35	0,07
	0,4	0,50	0,04
	0,5	0,69	0,02
84	0,33	0,28	0,06
	0,35	0,37	0,04
	0,4	0,52	0,02
	0,5	0,71	0,01

nes por encontrarse en la región crítica de las mismas. Los ajustes se han repetido para el valor de $\epsilon/kT=0.4$ obteniéndose peores resultados para el exponente crítico, del orden de -0.39 ± 0.09 , como cabía esperar.

Los resultados de simulación y campo medio pueden también contrastarse mediante el estudio de otras propiedades más directas. Así, en la Figura 6.11 se representan los resultados de la energía para cada eslabón, obtenidos en la simulación, frente a la concentración, en el caso de la cadena de 36 eslabones. La línea continua muestra la energía teórica para cada eslabón predicha por la teoría de campo medio en la red cúbica simple

$$E^T = 2 \phi \epsilon/kT \quad (6.14)$$

En dicha Figura 6.11 se representan estas magnitudes para dos condiciones distintas del disolvente. En ambos casos, $\epsilon/kT=0.3$ (Figura 6.11.A) y $\epsilon/kT=0.5$ (Figura 6.11.B), se comprueba que para grandes concentraciones de polímero la curva teórica del campo medio coincide con los resultados obtenidos en la simulación, siempre y cuando tales valores estén claramente en el interior de la zona de una fase. Sin embargo, para pequeñas concentraciones así como para concentraciones situadas dentro de la región de separación de fases, existen diferencias entre los resultados de la simulación y la curva teórica. Estas diferencias no son demasiado grandes en el caso de $\epsilon/kT=0.3$ donde no se produce la separación de fases, aunque el sistema no se encuentra muy lejos de ella para algunas concentraciones.

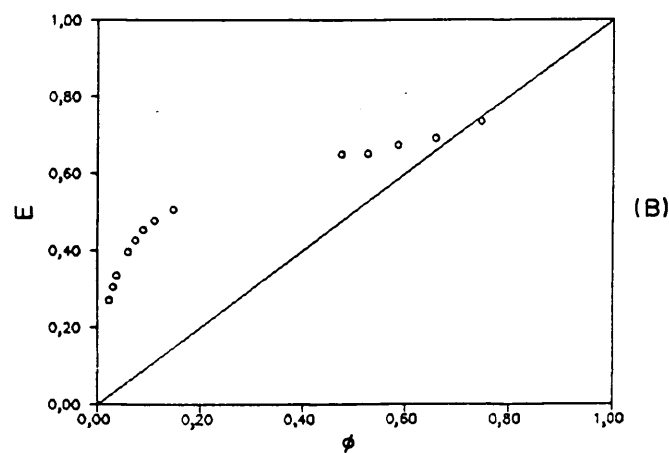
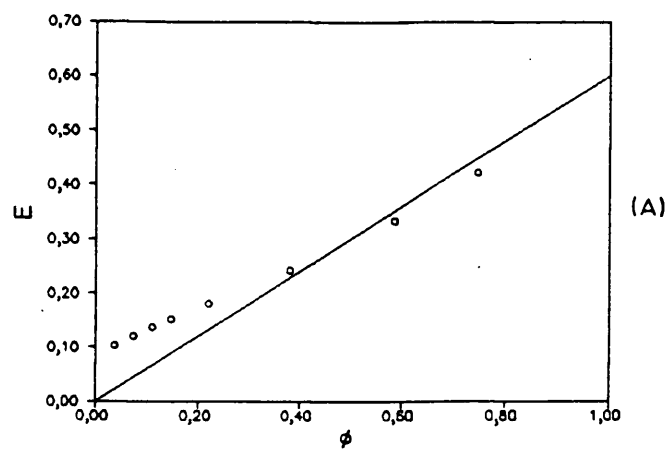


Figura 6.11.- Energía por eslabón en función de la concentración para $N=36$. (A) $\epsilon/kT=0.3$. (B) $\epsilon/kT=0.5$. La línea continua muestra la energía teórica por eslabón obtenida de la aplicación de la teoría de campo medio en la red cúbica simple (Ecuación 6.14).

7. PROPIEDADES DINAMICAS.

El estudio dinámico de cadenas lineales de polímero se ha realizado teniendo como referencia dos modelos capaces de describir el movimiento de las cadenas en los dos extremos del intervalo de concentraciones. Mientras que la interpretación dinámica de sistemas poliméricos muy diluidos parece bien descrita por el modelo de Rouse (apartado 3.5.2), la dinámica de sistemas poliméricos concentrados constituye uno de los problemas de mayor interés de los últimos años, habiéndose establecido una polémica en torno a la validez del modelo de reptación (apartado 3.5.3) para estos sistemas. Aunque dicho modelo ha recibido gran cantidad de soporte experimental^{147,148}, no ha sido confirmado por pruebas concluyentes como diversos experimentos de dispersión dinámica de neutrones^{149,150}.

Precisamente debido a las dificultades existentes en la interpretación de los resultados experimentales, la simulación de estos sistemas mediante ordenador se ha convertido en una herramienta indispensable para la elucidación del problema. Dicha simulación se ha llevado a cabo fundamentalmente en redes ya que la emulación de sistemas con muchas cadenas de polímero es muy costosa desde el punto de vista de tiempo de cálculo.

Los trabajos en sistemas poliméricos concentrados de Crabb y Kovac^{9,151} y Verdier y Kranbuehl¹⁵² en la red cúbica simple, así como los de Skolnick^{11,153} en la red tetraédrica, muestran una fuerte desviación al aumentar la concentración con respecto al comportamiento dado por el modelo de Rouse⁴² para la dependencia de los tiempos de relajación y de la constante de difusión traslacional con el número de eslabones de la cadena. Sin embargo, la difusión del eslabón central de la cadena no muestra el comportamiento característico del modelo de reptación^{9,106}. Estos resultados no parecen demostrar que los sistemas concentrados de polímeros se rijan por una dinámica de reptación. De hecho, tales tendencias se deben en gran medida a un efecto puramente topológico de estas redes. Así, en la red

cúbica simple al aumentar la concentración desaparece progresivamente el movimiento de manivela de 90° (en la red tetraédrica desaparece el movimiento mostrado en la Figura 2.5.B). Por este motivo no se crean nuevos vectores de enlace en el interior de la cadena, retardándose, así, los movimientos internos y globales de la misma^{43, 45, 154}. Además es de mencionar el gran error estadístico de los resultados correspondientes a la Referencia 151.

En el presente capítulo se analiza el comportamiento dinámico del modelo descrito en el apartado 4.5, estudiándose la constante de difusión traslacional, los tiempos de relajación y la dispersión dinámica de luz del mismo. Puesto que el procedimiento de cálculo de propiedades se comenta en el apartado 4.5.1 de la presente Memoria, en este capítulo solamente se introducen y discuten los resultados obtenidos en las simulaciones dinámicas.

7.1. RESULTADOS DINAMICOS DEL COEFICIENTE DE DIFUSION TRASLACIONAL.

El coeficiente de difusión traslacional se obtiene mediante la Ecuación 3.87 a partir de la evaluación de las coordenadas del centro de masas de cada cadena a diferentes tiempos. Así, el promedio recogido en la Ecuación 3.87 se realiza sobre tiempos y cadenas. La pendiente de la representación del promedio $\langle (R_{cdm}(t) - R_{cdm}(0))^2 \rangle$ frente al tiempo de simulación (definido en el apartado 4.5.1) proporciona el coeficiente de difusión traslacional.

En la Tabla 7.1 se muestran los valores del coeficiente de difusión traslacional del cdm para cada una de las longitudes de cadena estudiadas a diferentes condiciones de concentración. En la tabla se recogen también los exponentes obtenidos para la ley de escala

$$D_{cdm} \sim N^{-\nu_d} \quad (7.1)$$

La fila designada como RW contiene los resultados obtenidos para la simulación de una cadena representada mediante un Camino Aleatorio ("Random Walk"). El exponente encontrado para las simulaciones de una cadena es muy cercano al predicho por el modelo de Rouse⁴², $\nu_d=1.0$, en ambos casos, sin y con volumen excluido. Este exponente crece al aumentar la concentración hasta un valor de 1.44 cuando $\phi=0.75$. El resultado que se muestra en este trabajo es similar al encontrado por Crabb y Kovac de 1.37⁹. Sin embargo, en el presente trabajo no se ha llegado hasta la concentración de 0.90 que se aborda en la Referencia 9, en parte debido a la imposibilidad de cálculo (para $N=84$ y $\phi=0.75$ se emplean unas 390 horas de C.P.U. en un ordenador VAX station-3200) y en parte debido a la escasa eficacia del modelo para tan altas concentraciones (en las que se produce un bajísimo porcentaje de aceptación de movimientos que puede llevar a unos resultados dependientes de la topología del modelo y no del sistema físico estudiado). No está claro que un modelo de Saltos Locales en red sea capaz de representar a tan altas concentraciones un sistema físico real.

Tabla 7.1.- Resultados del coeficiente de difusión traslacional del centro de masas obtenido a partir de simulaciones dinámicas para distintos valores de la longitud de cadena y la concentración.

ϕ	$D_{cdm} \times 10^2$				ν_d
	$N=18$	$N=36$	$N=60$	$N=84$	
RW	1.567	0.886	0.431	0.353	1.01 ± 0.09
0.	1.375	0.631	0.458	0.288	0.98 ± 0.08
0.195	0.947	0.448	0.339	0.171	1.04 ± 0.15
0.38	0.615	0.261	0.129	0.089	1.27 ± 0.03
0.75	0.085	0.028	0.015	0.009	1.44 ± 0.06

7.2. RESULTADOS DEL TIEMPO DE RELAJACION DEL VECTOR DISTANCIA EXTREMO-EXTREMO.

Los valores del vector distancia extremo-extremo obtenidos mediante la Ecuación 3.1 para cada cadena a distintos tiempos, durante la simulación, se utilizan para la obtención de los tiempos de relajación terminales (o del vector distancia extremo-extremo) a partir de la Ecuación 3.97. Para ello es necesaria la evaluación del promedio cuadrático $\langle R^2 \rangle$ y de la función de correlación temporal del vector distancia extremo-extremo (Ecuación 3.95). ρ_R , que normalizada se expresa como

$$\rho_R^* = \langle R(t) \cdot R(0) \rangle / \langle R^2 \rangle \quad (7.2)$$

promedio que se realiza simultáneamente sobre todas las cadenas del sistema y para cada tiempo de simulación (tomando como origen $t=0$), con motivo de reducir los errores estadísticos. Del ajuste logarítmico de esta función frente al tiempo se obtiene el tiempo de relajación terminal, τ_r , como la inversa de la pendiente cambiada de signo. Más detalles acerca del procedimiento de cálculo se dan en el apartado 4.5.1.

La Tabla 7.2 muestra los resultados obtenidos mediante la simulación dinámica de la distancia extremo-extremo cuadrática media para diferentes valores de longitud de cadena y concentración. Los valores de $\langle R^2 \rangle$ concuerdan perfectamente con los de la Tabla 5.1 procedentes de las simulaciones de equilibrio. En la Tabla 7.2 también se muestra el exponente ν del ajuste dado por la Ecuación 5.1, coherente con los resultados de equilibrio y con los valores de la Referencia 9. Los resultados obtenidos para una cadena modelada con un Camino Aleatorio (línea RW) confirman plenamente la Ecuación 3.2, válida para el modelo de cadena gaussiana cuyo exponente es

$u=0.5$. De la tabla se verifica el conocido hecho de que el modelo de cadena gaussiana es aproximadamente una buena representación del comportamiento de la distancia extremo-extremo de las cadenas frente al peso molecular a medida que crece la concentración de polímero del sistema.

Tabla 7.2.- Resultados de $\langle R^2 \rangle$ obtenidos con diferentes longitudes de cadena y concentraciones de polímero a partir de las simulaciones dinámicas.

ϕ	$\langle R^2 \rangle$				u
	N=18	N=36	N=60	N=84	
RW	17.6±0.1	36.0±0.2	59.6±0.3	90.3±0.5	0.509±0.003
0.	31.6±0.1	77.8±0.4	145.8±0.7	208±1	0.601±0.002
0.195	30.3±0.1	69.1±0.5	121±2	191±5	0.569±0.004
0.38	28.8±0.1	64.0±0.6	113±2	151±4	0.544±0.005
0.75	26.6±0.1	56.5±0.7	104±2	144±4	0.535±0.005

Los valores de los tiempos de relajación del vector distancia extremo-extremo se dan en la Tabla 7.3 para distintas longitudes de cadena y condiciones de concentración. También se muestra el exponente crítico de la ecuación

$$\tau_r \sim N^\gamma \quad (7.3)$$

Mientras que el Camino Aleatorio (sin efecto de volumen excluido) predice bien el exponente de 2.0 dado por la teoría de Rouse¹², también el valor obtenido para una cadena representada por un Camino Autoevitante (con efecto de volumen excluido) confirma bastante bien el exponente de 2.2 dado por la predicción de escala de la teoría de Rouse¹⁴. Como se comentó al anali-

zar los resultados del coeficiente de difusión traslacional en el apartado 7.1, se produce un cierto crecimiento del exponente al aumentar la concentración, sin que, sin embargo, pueda proponerse ninguna dinámica definida para explicar este comportamiento de sistemas poliméricos concentrados.

Tabla 7.3.- Resultados de los tiempos de relajación terminales de cadena y del exponente γ_r de la Ecuación 7.3, a distintos valores de longitud de cadena y concentración.

ϕ	τ_r				γ_r
	N=18	N=36	N=60	N=84	
RW	41	154	403	972	2.02 ± 0.09
0,	83	398	1078	2597	2.20 ± 0.07
0,195	115	572	1861	4057	2.3117 ± 0.0007
0,38	180	888	2916	5435	2.24 ± 0.06
0,75	1095	5969	18948	46348	2.41 ± 0.04

Por último, se muestran los resultados obtenidos de la combinación del coeficiente de difusión traslacional con los tiempos de relajación terminales. Un simple análisis de escalas conduce a que $D_{\text{cdm}} \tau_r \sim N^{2.0}$. Con los valores de la simulación se procede al análisis de una ley de escala del tipo

$$D_{\text{cdm}} \tau_r \sim N^f \quad (7.4)$$

Los valores encontrados del exponente f a diferentes concentraciones se muestran en la Tabla 7.4. En ella se aprecia la correcta verificación del modelo de Rouse para las simulaciones de una cadena, tanto si se representa

por un Camino Aleatorio ($\xi=1.0$) como si se representa por un Camino Autoevitante ($\xi=1.2$). Al aumentar la concentración los resultados se sitúan en torno al valor de 1.0 , como cabe esperar en el caso del modelo de Rouse (apartado 3.5.2) y en el del modelo de reptación (apartado 3.5.3). Por este motivo, los resultados mostrados en la Tabla 7.4 tampoco son concluyentes acerca del tipo de dinámica seguida por estos sistemas. En cualquier caso, estos valores son interesantes ya que se sitúan muy cerca de la predicción teórica, sin ajustarse a la no suficientemente justificada idea de Skolnick y col.^{11,163} en la que $D_{cdm}\tau_r$ escala de la forma $N^{1.1}$ en la red cúbica simple para cualquier concentración.

Tabla 7.4.- Exponentes obtenidos para la ley de escala dada por la Ecuación 7.4 a diferentes concentraciones.

ϕ	ξ
RW	1.01 ± 0.16
0.	1.23 ± 0.03
0.195	1.28 ± 0.15
0.38	0.97 ± 0.04
0.75	0.97 ± 0.05

7.3. RESULTADOS DE LOS TIEMPOS DE RELAJACION DE LAS COORDENADAS NORMALES.

A partir de la función de correlación temporal de las coordenadas normales (Ecuación 3.92), ρ_j , o de su forma normalizada

$$\rho_j^* = \langle u_j(t) \cdot u_j(0) \rangle / \langle u_j(0)^2 \rangle \quad (7.5)$$

se pueden obtener los valores de los tiempos de relajación de dichas coordenadas. Para ello se representa al $\ln \rho_j^M$ frente al tiempo determinando dichos tiempos de relajación de las coordenadas normales o de Rouse, τ_j , a partir de la inversa de la pendiente cambiada de signo. El procedimiento de cálculo es análogo al utilizado en la obtención de τ_r y se detalla en el apartado 4.5.1.

Los valores de las coordenadas de Rouse se obtienen mediante la Ecuación 3.84 para cada cadena a lo largo de la simulación. En la Ecuación 7.5 se observa que, para evaluar la función ρ_j^M , es necesario conocer el valor de $\langle u_j(0)^2 \rangle$. En la Tabla 7.5 se recogen los valores de esta magnitud para diferentes longitudes de cadena y concentraciones. Los resultados obtenidos con el modelo de Camino Aleatorio para una cadena son equivalentes a los proporcionados por la teoría de Rouse para este promedio, Ecuación 3.94. Como se observa en la tabla existen diferencias con los valores de $\langle u_j(0)^2 \rangle$ para el caso de una cadena de polímero representada por un Camino Autoevitante, debido a la aparición del efecto de volumen excluido. Los ajustes de leyes de escala del tipo $\langle u_j(0)^2 \rangle \sim N^{\gamma'}$ para las simulaciones con Caminos Autoevitantes conducen a valores de $\gamma' \approx 2,20$ para una cadena y $\gamma' \approx 2,0$ en sistemas concentrados de polímero, semejantes a los exponentes predichos para las leyes de escala de tiempos de relajación.

Los valores de los tiempos de relajación de las coordenadas normales se muestran en la Tabla 7.6 junto con el exponente de su ajuste frente al número de eslabones de la cadena para distintas concentraciones

$$\tau_j \sim N^{\gamma_j} \quad (7.6)$$

Los resultados de los exponentes son análogos a los obtenidos previamente para los tiempos de relajación terminales. Así, para las simulaciones de una cadena se obtienen los exponentes predichos por la teoría de Rouse sin

Tabla 7.5.- Valores obtenidos por la simulación dinámica de la magnitud $\langle u_j(0)^2 \rangle$ para los tres primeros modos de Rouse a distintas longitudes de cadena y concentraciones.

ϕ	j	$\langle u_j(0)^2 \rangle$			
		N=18	N=36	N=60	N=84
RW	1	34.8 \pm 0.2	135.8 \pm 0.8	365 \pm 2	792 \pm 4
	2	8.63 \pm 0.05	34.7 \pm 0.2	99.3 \pm 0.6	189 \pm 1
	3	3.89 \pm 0.02	15.39 \pm 0.09	42.8 \pm 0.2	81.8 \pm 0.5
0.	1	63.8 \pm 0.3	305 \pm 1	941 \pm 4	1864 \pm 9
	2	13.38 \pm 0.07	62.5 \pm 0.3	192 \pm 1	423 \pm 2
	3	5.28 \pm 0.03	24.4 \pm 0.1	78.5 \pm 0.4	167.9 \pm 0.9
0.195	1	60.9 \pm 0.2	270 \pm 2	787 \pm 14	1731 \pm 55
	2	13.20 \pm 0.05	60.7 \pm 0.4	184 \pm 2	368 \pm 7
	3	5.26 \pm 0.01	24.7 \pm 0.1	75.8 \pm 0.7	156 \pm 2
0.38	1	58.0 \pm 0.2	250 \pm 3	723 \pm 17	1327 \pm 41
	2	12.92 \pm 0.04	57.9 \pm 0.3	172 \pm 2	339 \pm 7
	3	5.24 \pm 0.01	24.0 \pm 0.1	71.5 \pm 0.5	148 \pm 2
0.75	1	53.5 \pm 0.3	218 \pm 3	663 \pm 17	1278 \pm 46
	2	12.42 \pm 0.04	52.5 \pm 0.4	154 \pm 2	313 \pm 6
	3	5.20 \pm 0.01	22.8 \pm 0.1	65.6 \pm 0.7	133 \pm 2

Tabla 7.6.- Resultados de los tiempos de relajación de las tres primeras coordenadas normales para distintos valores de longitud de cadena y concentración.

ϕ	j	τ_j				τ_j
		N=18	N=36	N=60	N=84	
RW	1	40	159	436	992	2.06 ± 0.06
	2	10	42	121	218	2.02 ± 0.04
	3	—	18	51	93	1.93 ± 0.06
0.	1	85	412	1087	2908	2.24 ± 0.10
	2	20	111	271	642	2.20 ± 0.10
	3	—	42	148	269	2.21 ± 0.20
0.195	1	114	572	1911	4378	2.36 ± 0.02
	2	28	165	454	1020	2.31 ± 0.08
	3	15	69	185	434	2.15 ± 0.06
0.38	1	181	909	3115	6024	2.30 ± 0.05
	2	44	230	754	1581	2.33 ± 0.02
	3	20	99	333	729	2.337 ± 0.008
0.75	1	1094	6276	20292	50328	2.46 ± 0.04
	2	251	1527	4784	11300	2.45 ± 0.05
	3	115	711	2165	5843	2.51 ± 0.08

y con volumen excluido, $\tau_j=2.0$ y 2.20 . respectivamente. Por otro lado, el aumento de la concentración produce un crecimiento de los exponentes hasta valores similares a los encontrados para D_{cdm} y τ_r .

Conviene destacar que no se encuentra ninguna correlación de los exponentes obtenidos a una concentración dada con el orden de la coordenada normal, mostrando las tres coordenadas un exponente similar, teniendo en consideración sus incertidumbres estadísticas. Tal correlación sí se observa en otras simulaciones realizadas en la red cúbica centrada en las caras¹⁶¹.

En la Tabla 7.6 no se incluyen los valores de τ_j para el caso de la simulación de una cadena de 18 eslabones. El motivo radica en la imposibilidad de obtenerlo a partir de la representación semilogarítmica de la función de correlación temporal de las coordenadas de Rouse frente al tiempo. Esto se debe a que en un modelo de red es importante que la longitud de escala del movimiento que se estudia sea bastante mayor que la longitud de escala de los movimientos elementales utilizados en la simulación. Mientras que la longitud de escala del movimiento representado por las coordenadas normales es del orden de N/j enlaces, la longitud de escala del modelo es de 3 (movimiento de manivela de 90°). Cuando $j=3$ y $N=18$ la longitud de escala del movimiento es doble a la del modelo. Si bien, estadísticamente esta proporción es suficiente en el caso de un sistema concentrado, no lo es para una sola cadena.

Es de gran interés la comparación de τ_r con el primer tiempo de relajación de las coordenadas normales, τ_1 . A partir de las Tablas 7.3 y 7.6 se concluye que ambos tiempos de relajación son aproximadamente iguales, como ya se comentó en el apartado 3.5.2 de la presente Memoria (Ecuaciones 3.96 y 3.97). La posible discrepancia obtenida para largas cadenas está dentro del error numérico observado al determinar los tiempos de relajación, ya que de los ajustes de $\ln p_j^w$ frente al tiempo resultan pendientes

muy pequeñas y los tiempos de relajación corresponden a las inversas cambiadas de signo de estos valores.

En la Tabla 7.7 se muestran los exponentes críticos de la relación de escala

$$\tau_j(N) \sim j^{-\theta_N} \quad (7.7)$$

Los exponentes para todas las longitudes de cadena y concentraciones se sitúan en torno al valor de 2.0 predicho por la teoría de Rouse (Ecuación 3.86). Crabb y Kovac obtuvieron previamente en sus simulaciones^{151,152} un exponente de 2.1.

Tabla 7.7.- Exponentes de la Ecuación 7.7 para distintos valores de longitud de cadena y concentración.

ϕ	θ_N			
	N=18	N=36	N=60	N=84
RW	—	1.98±0.04	1.94±0.07	2.16±0.02
0.	—	2.06±0.13	1.84±0.14	2.168±0.009
0.195	1.87±0.13	1.91±0.09	2.12±0.04	2.104±0.002
0.38	2.01±0.03	2.01±0.03	2.036±0.008	1.923±0.005
0.75	2.06±0.05	1.99±0.04	2.04±0.03	1.98±0.14

De todos los resultados mostrados en este apartado parece desprenderse como hecho más destacado un comportamiento en la relajación de las coordenadas de Rouse consistente con el del coeficiente de difusión traslacional y el de la relajación del vector distancia extremo-extremo para el modelo de cadena en la red cúbica simple a cualquier valor de la concentración. Los sistemas diluidos parecen seguir las predicciones de la

dinámica de Rouse, mientras que la relajación se hace más lenta a medida que aumenta la concentración, lo que es concordante con el modelo de reptación, si bien no constituye prueba concluyente de su validez.

7.4. RESULTADOS DEL FACTOR DE FORMA DINAMICO DE LA DISPERSION DE LUZ.

La evaluación del factor de forma dinámico de la dispersión de luz se ha llevado a cabo mediante las Ecuaciones 3.105 y 4.11. Esta última ecuación constituye la generalización al caso dinámico del factor de dispersión colectivo introducido en el apartado 3.3.2. Mientras que la Ecuación 3.105 se utiliza en la obtención de resultados para el caso de una sola cadena (representada tanto por un Camino Aleatorio como por un Camino Autoevitante -"Self Avoiding Random Walk", SAW), con la Ecuación 4.11 se calcula el factor de dispersión a cualquier concentración (siempre para una cadena representada por el modelo de Camino Autoevitante). La Ecuación 4.11 no es aplicable al estudio de una cadena modelada por un Camino Aleatorio ya que no está claro su tratamiento para el caso de una simulación en la que va cambiando la concentración del sistema con el tiempo, descrita por los puntos de red ocupados por polímero, fluctuante cuando se permite múltiple ocupación.

Los decaimientos obtenidos mediante las Ecuaciones 3.105 y 4.11 para la función de dispersión frente al tiempo en las simulaciones de una cadena representada por un Camino Autoevitante son exactamente coincidentes, como se muestra en la Figura 7.1.

A partir de los resultados correspondientes a la dispersión cuasielástica de luz de una cadena se trata de obtener el valor del coeficiente de difusión traslacional del centro de masas, D_s , así como de los tiempos de relajación de las cadenas, τ_1^s , τ_2^s , etc., mediante un análisis mul-

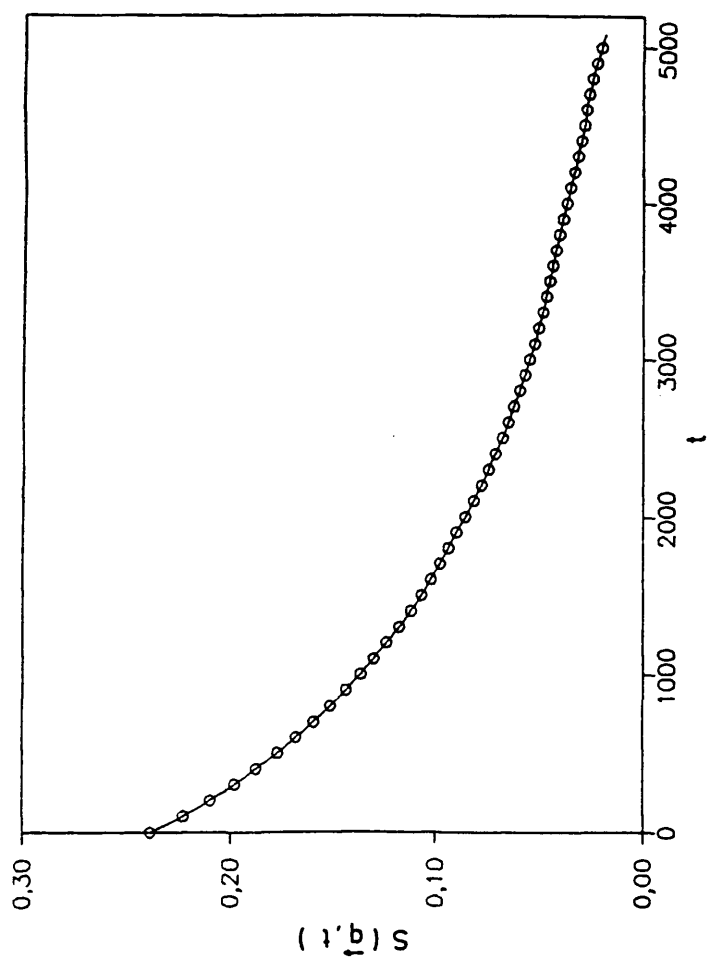


Figura 7.1.- Representación del factor de forma (línea continua) y de la función de dispersión colectiva (círculos) dinámicos frente al tiempo para una única cadena de 60 eslabones.

tiexponencial del decaimiento de estas curvas frente al tiempo (Ecuación 3.108). Los ajustes se han realizado mediante el programa de cálculo DISCRETE, desarrollado por Provencher^{121,122}, y el método de Marquardt¹²³.

Como se comentó en el apartado 4.5.1, en estos ajustes se han encontrado, como máximo, dos exponenciales que se someten a ecuaciones del tipo

$$S(q,t) = S_1(x) \exp(-\Gamma_1 t) + S_2(x) \exp(-\Gamma_2 t) \quad (7.8)$$

donde

$$D_s = \Gamma_1 / q^2 \quad (7.9)$$

$$\tau_1^s = 2 / (\Gamma_2 - \Gamma_1) \quad (7.10)$$

y además, el primer factor preexponencial se corresponde con $S_0(x)$ y el segundo con $S_{2,11}(x)$, obtenidos por Perico y col.¹⁰⁰. Sin embargo, la gran mayoría de los decaimientos se someten a una exponencial. Como ejemplo de estas representaciones, en la Figura 7.2 se muestra el caso de sistemas de una cadena representada por un Camino Autoevitante.

En la Tabla 7.8 se recogen los resultados para el coeficiente de difusión traslacional a partir del ajuste a una exponencial, para las simulaciones de una cadena representada por ambos modelos, Camino Aleatorio y Camino Autoevitante, en el caso del valor mínimo del módulo del vector de dispersión dado por la Ecuación 4.9 que se corresponde con valores de x que van desde 1,2 para la cadena de 18 eslabones a 2,5 en la de 84. Los valores determinados son concordantes con los calculados a partir de la Ecuación 3.87 y que se resumen en la Tabla 7.1.

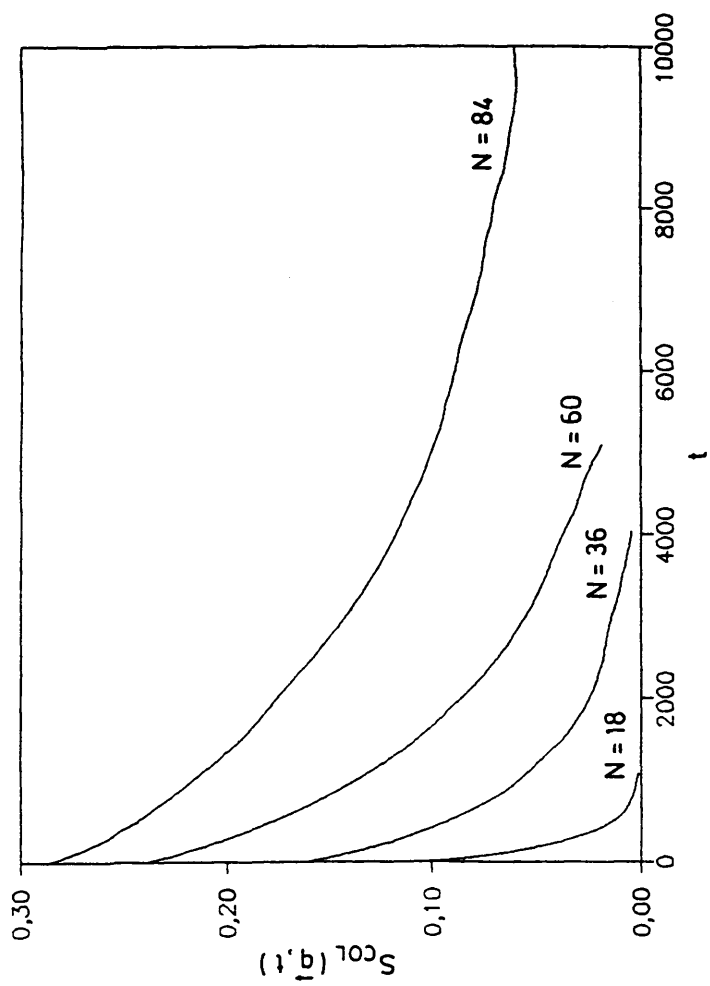


Figura 7.2.- Representación de la función de dispersión colectiva dinámica frente al tiempo para los sistemas de una cadena estudiados en la Memoria.

Tabla 7.8.- Coeficientes de difusión traslacional obtenidos del ajuste a una exponencial para la simulación de una cadena y con los módulos de los vectores de dispersión más bajos calculados a partir de la Ecuación 4.9.

MODELO	$D_s \times 10^2$			
	N=18	N=36	N=60	N=84
RW	1.537	0.760	0.448	0.359
SAW	1.717	0.681	0.488	0.296

Los coeficientes preexponenciales del ajuste a una exponencial se muestran en la Tabla 7.9 junto a los valores tabulados por Perico y col.¹⁰⁰. Si bien se encuentra una buena concordancia con los obtenidos del ajuste utilizando el modelo de Camino Autoevitante, los resultados son peores para el caso del Camino Aleatorio (aunque los valores de la Referencia 100 no corresponden estrictamente con este modelo sino con el modelo dinámico de Rouse).

Tabla 7.9.- Coeficientes preexponenciales obtenidos del ajuste a una exponencial para la simulación de una cadena y con los valores del módulo de los vectores de dispersión más bajos de acuerdo con la Ecuación 4.9. Estos resultados se comparan con los interpolados, $S_0(x)$, a partir de datos contenidos en la Referencia 100.

N	$S_0(x)$	$S_1(x)_{RW}$	$S_1(x)_{SAW}$
18	0.685	0.787	0.685
36	0.603	0.760	0.570
60	0.499	0.714	0.504
84	0.455	0.701	0.471

A pesar de que los valores de x antes mostrados son aparentemente bastante altos, no se encuentra un buen ajuste a dos exponenciales para estas caídas (apartado 3.5.4). Sólo para las cadenas de 36, 60 y 84 eslabones representadas por un Camino Autoevitante se puede realizar un ajuste a dos exponenciales del que, sin embargo, no se obtienen valores del primer tiempo de relajación de la cadena coherentes con los indicados en la Tabla 7.6. Tampoco se han obtenido buenos resultados de τ_1^s al tratar de realizar el ajuste a dos exponenciales con la primera de ellas fijada de acuerdo con los resultados del cálculo independiente del coeficiente de difusión traslacional a partir del desplazamiento del centro de masas.

Para valores mayores del vector de dispersión (y por lo tanto, de la variable x), no se han obtenido resultados concluyentes en los ajustes. Si bien parece claro que estos decaimientos se someten a varias exponenciales en lugar de a una sola, no se han encontrado valores de exponentes y preexponenciales capaces de ajustar todo o gran parte del intervalo temporal.

Con valores bajos de la variable x se estudian caídas monoexponenciales. Así, se ha procedido a la determinación del factor de forma mediante la Ecuación 3.105 para $x=0,5$ y $x=1$. Los coeficientes de difusión traslacional obtenidos concuerdan con los mostrados en las Tablas 7.1 y 7.8, y se recogen en la Tabla 7.10. La Tabla 7.11 contiene los valores preexponenciales acordes para los dos modelos de cadena con los de 0,862 para $x=0,5$ y 0,732 para $x=1$, tabulados en la Referencia 100.

En el caso de sistemas concentrados se ha procedido al análisis de la función de dispersión colectiva dada por la Ecuación 4.11. El intervalo de concentraciones estudiado ha sido de $\phi=0,105$ a 0,38. En la Figura 7.3 se muestra el decaimiento típico de esta función frente al tiempo para las longitudes de cadena estudiadas a $\phi=0,38$. El ajuste multiexponencial se ha llevado a cabo mediante el programa DISCRETE. Los preexponentes

Tabla 7.10.- Resultados del coeficientes de difusión traslacional obtenidos del ajuste a una exponencial para las simulaciones de una cadena con $x=0,5$ y $x=1$.

$x=0,5$

MODELO	$D_s \times 10^2$			
	N=18	N=36	N=60	N=84
RW	1,490	0,799	0,447	0,357
SAW	1,687	0,646	0,467	0,262

$x=1$.

MODELO	$D_s \times 10^2$			
	N=18	N=36	N=60	N=84
RW	1,530	0,761	0,447	0,361
SAW	1,712	0,636	0,476	0,284

Tabla 7.11.- Valores preexponenciales obtenidos del ajuste a una exponencial para la simulación de una cadena con $x=0.5$ y $x=1$. Estos resultados deben compararse con las predicciones de la Referencia 100 de 0.862 ($x=0.5$) y 0.732 ($x=1$).

$x=0.5$	N	$S_1(x)_{RW}$	$S_1(x)_{SAW}$
	18	0.826	0.847
	36	0.853	0.832
	60	0.838	0.845
	84	0.838	0.847
$x=1.$	N	$S_1(x)_{RW}$	$S_1(x)_{SAW}$
	18	0.700	0.722
	36	0.710	0.691
	60	0.706	0.721
	84	0.709	0.728

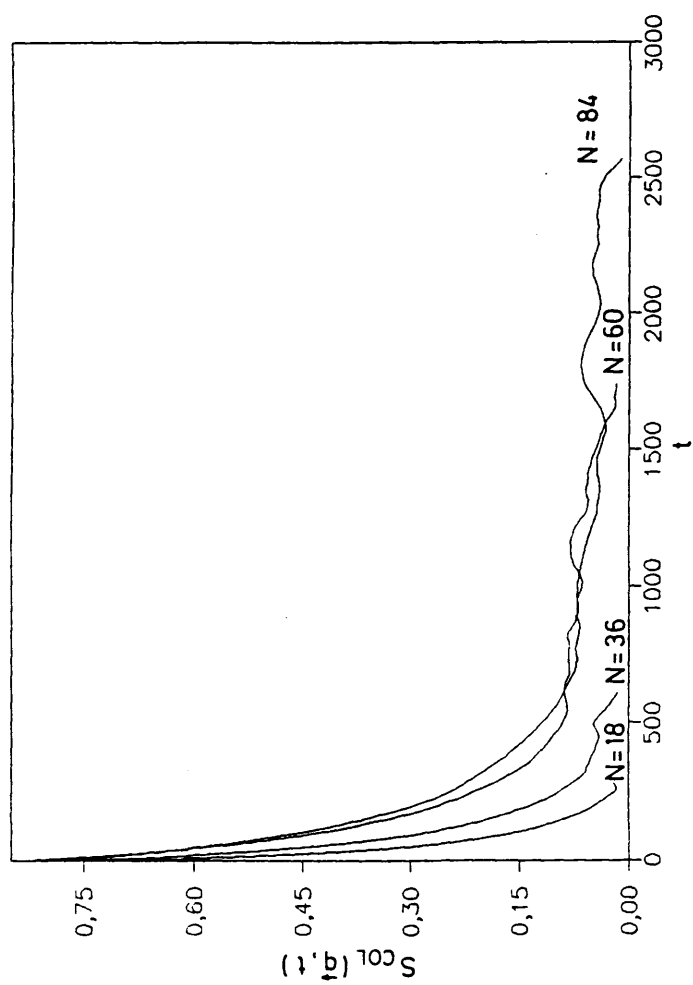


Figura 7.3.- Decaimientos de la función de dispersión colectiva dinámica frente al tiempo de sistemas con $\phi=0.38$.

de los ajustes a una exponencial se muestran en la Tabla 7.12. Con los exponentes obtenidos para las distintas concentraciones en estos ajustes se evalúa el coeficiente de difusión cooperativa, D_{coop} , (apartado 3.5.4) mediante el cálculo de Γ_1/q^2 . Estos valores se recogen en la Tabla 7.13. Se observa como el valor del coeficiente de difusión cooperativa crece al aumentar la concentración¹⁴. De los resultados de la Tabla 7.13 se encuentra que $D_{\text{coop}} \sim 0.76 \pm 0.07$ para la cadena de $N=18$, en buena concordancia con los valores teóricos^{2,14} y experimentales^{156,157} de la región semidiluida. Para el resto de longitudes de cadena estudiadas se observan exponentes mayores a los predichos de 0,5 a 0,75 (apartado 3.5.4). Esto puede deberse a que sólo existe buen ajuste para estas longitudes de cadena en la zona de tiempos altos en los que la función de dispersión colectiva tiene bastante fluctuación debido al error estadístico, como se aprecia en la Figura 7.3. Sin embargo, en la zona de comportamiento suave no se encuentra un ajuste definido. También se ha intentado el ajuste de estas caídas a varias exponenciales con el programa DISCRETE, no obteniéndose resultados concluyentes al respecto.

Por último, en la Tabla 7.13 se recogen además los exponentes del ajuste

$$D_{\text{coop}} \sim N^{-\omega} \quad (7.11)$$

Estos resultados son de gran interés ya que indican la tendencia del exponente ω que disminuye desde el valor unidad, en las simulaciones de sistemas de una cadena (Tabla 7.1), hacia un valor cero, que se obtendría para sistemas concentrados, lo que implica que D_{coop} es independiente del peso molecular de la cadena. Aunque las correlaciones de los ajustes no son buenas (para altas concentraciones se han suprimido algunos valores parti-

Tabla 7.12.- Coeficientes preexponenciales obtenidos del ajuste a una exponencial en el decaimiento de la función de dispersión colectiva frente al tiempo a diferentes concentraciones para los valores del módulo de los vectores de dispersión más pequeños calculados con la Ecuación 4.9.

ϕ	$S_1(x)$			
	N=18	N=36	N=60	N=84
0.105	0.625	0.950	1.141	1.270
0.195	0.799	0.926	1.031	0.940
0.29	0.749	0.830	0.842	0.830
0.38	0.669	0.697	0.692	0.670

Tabla 7.13.- Resultados de los coeficientes de difusión cooperativa determinados a partir de los exponentes del ajuste a una exponencial en el decaimiento de la función de dispersión colectiva frente al tiempo a diferentes concentraciones para los valores del módulo de los vectores de dispersión más pequeños obtenidos con la Ecuación 4.9.

ϕ	$D_{coop} \times 10^2$				ω
	N=18	N=36	N=60	N=84	
0.105	2.483	1.442	1.348	0.804	0.7 ± 0.1
0.195	3.695	3.199	2.189	1.675	0.5 ± 0.1
0.29	5.651	3.221	4.154	2.814	0.4 ± 0.2
0.38	6.301	6.061	4.124	4.556	0.3 ± 0.2

cularmente anómalos), la tabla muestra claramente la disminución del exponente hacia el valor cero al aumentar la concentración considerando las incertidumbres estadísticas asociadas.

8. ORDEN ORIENTACIONAL DE POLIMEROS EN DOS
DIMENSIONES.

Durante el desarrollo de esta Memoria se ha realizado un estudio exhaustivo de un modelo de simulación en red por el método de Monte Carlo, con el que se han determinado propiedades de equilibrio y dinámicas de un sistema polimérico en un amplio intervalo de concentración y temperatura.

A continuación se expone un estudio suplementario realizado a través de un nuevo algoritmo de Monte Carlo denominado método del Enlace Fluctuante. Este método más laborioso de implementar y menos eficiente desde el punto de vista computacional es, sin embargo, capaz de reproducir la dinámica de Rouse¹² en todas las dimensiones espaciales, teniendo además las ventajas de permitir la fácil simulación de polímeros ramificados, habiéndose demostrado su ergodicidad^{16,17}. La aplicación elegida dentro de este trabajo, y descrita en el presente capítulo, es el estudio del orden orientacional en un sistema polimérico bidimensional.

8.1. INTRODUCCION.

El primer estudio del orden orientacional en sistemas poliméricos fue llevado a cabo por Flory^{18,19} que introdujo un modelo muy simple donde las cadenas de polímero se representan a través de Caminos Autoevitantes en una red de número de coordinación z . En este modelo se introdujo un parámetro energético ϵ que describe la energía entre dos enlaces sucesivos en disposición flexionada, mientras que si ambos enlaces tienen la misma dirección (conformación estirada), $\epsilon=0$. Para caracterizar el estiramiento de las cadenas de polímero, Flory introdujo una nueva propiedad: la flexibilidad, f . En el contexto de sus aproximaciones obtuvo una transición de fase de primer orden desde un estado desordenado a un estado con orden

orientacional de largo alcance, cuando la flexibilidad supera un cierto valor crítico, f_c .

La teoría de Flory ha sido comprobada por Baumgärtner^{17,161} mediante diversas simulaciones por el método de Monte Carlo en las redes cuadrada y cúbica simple de sistemas poliméricos muy concentrados. En estos trabajos se observa la formación de dominios de polímeros orientados paralelamente, consistentes con el principio de empaquetamiento de cadenas rígidas. Sin embargo, la transición predicha por Flory no ha sido encontrada.

El modelo de Baumgärtner es una cruda aproximación de la realidad ya que en estas redes los dominios de cadenas orientadas pueden existir en dos o en tres direcciones según se considere la red cuadrada o la red cúbica simple. Este hecho contrasta con la descripción fenomenológica del orden en cristales líquidos dada por de Gennes¹⁶², en la que la orientación del "desorden" de moléculas vecinas varía lentamente en el continuo. Restringir esta variación uniforme de orientaciones al estudio de dos o tres orientaciones discretas cambia muchos grados de libertad del sistema.

Como ya se comentó anteriormente, los modelos de polímeros en red no tratan de reproducir los detalles de la estructura química. Así, las moléculas de cadena se subdividen en "submoléculas" (cada una constituida por un cierto número de grupos químicos reales) que se representan por su vector distancia extremo-extremo, vector que determina un enlace de polímero en la red. En la mayoría de los modelos de red, descritos en el apartado 2.3.2 del presente trabajo, existe sólo un valor de la distancia de enlace, lo que conduce a la aparición de únicamente dos ángulos de enlace (en las redes cuadrada y cúbica simple) para Caminos Autoevitantes. Como se describe más adelante, el modelo del Enlace Fluctuante se encuentra más cerca de la realidad al disponer de una longitud de enlace que varía en el intervalo $[2.13^{1/2}]$ (en unidades del espaciado de red), dando lugar con

esta elección, a gran cantidad de ángulos de enlace posibles. Así, el número de coordinación de la red cuadrada pasa de ser 4 para los algoritmos tradicionales a 36 en el caso del método del Enlace Fluctuante, valor que se sitúa más cerca del límite continuo. Sin embargo, se mantienen las ventajas de cálculo al desarrollar la simulación en red, debido a que el modelo está eficientemente vectorizado para su utilización en un ordenador del tipo CRAY-YMP¹⁶³.

Por este motivo, el algoritmo del Enlace Fluctuante con energías dependientes del ángulo entre dos enlaces consecutivos (que se estudia en el apartado 8.2.3) interpola entre el modelo de red de Flory^{159,160} y la descripción del continuo¹⁶³. Aunque el modelo del Enlace Fluctuante es incapaz de representar completamente el modelo continuo, desde el punto de vista de cálculo sus ventajas son evidentes (apartado 2.3).

8.2. EL METODO DEL ENLACE FLUCTUANTE.

Si bien el método del Enlace Fluctuante se puede utilizar en sistemas poliméricos de cualquier dimensión espacial¹⁶³, en este capítulo se describe el algoritmo para el caso de dimensión 2.

8.2.1. Modelo Original.

En este modelo las cadenas de polímero se constituyen por N subunidades de Gauss (análogas a las comentadas en la presente Memoria para otros algoritmos de Saltos Locales) situadas en una red cuadrada de espaciado unidad con condiciones periódicas. Un eslabón ocupa cuatro puntos de red, cada uno de los cuales sólo puede formar parte de una subunidad

gaussiana (condición de Camino Autoevitante). Los eslabones consecutivos de una cadena de polímero se conectan mediante vectores de enlace cuyo módulo puede variar (en la línea de la Figura 2.2). Sólo se permiten las distancias de enlace que se encuentran entre $2 \leq l \leq 13^{1/2}$ para evitar los cruces entre cadenas, sin sentido físico. Introduciendo clases de equivalencia $[k,h]$ para vectores de enlace con la misma longitud, $l(b)=(k^2+h^2)^{1/2}$, el conjunto de vectores de enlace permitidos es de 36. Así, en la Figura 8.1 se muestra el estado del enlace b , variando entre 1 y 36.

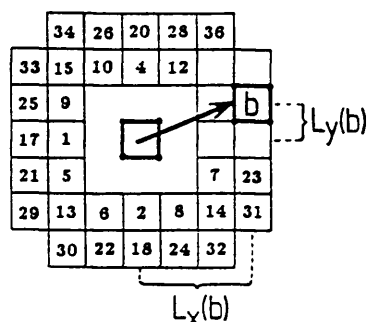


Figura 8.1.- Parte de la red cuadrada que muestra los posibles estados para un enlace entre un eslabón A (en el centro) y otro B situado en una de las 36 posiciones posibles.

Estos vectores de enlace se distribuyen en las clases de equivalencia

$$\{ [2,0], [2,1], [2,2], [3,0], [3,1], [3,2] \} \quad (8.1)$$

que se corresponden con las distancias

$$\{ 2, 5^{1/2}, 8^{1/2}, 3, 10^{1/2}, 13^{1/2} \} \quad (8.2)$$

respectivamente. Como ejemplo se puede analizar la clase de equivalencia [2.0] que tiene cuatro vectores de enlace de longitud $l=2$:

$$[2.0] = \{ (2.0), (0.2), (-2.0), (0.-2) \} \quad (8.3)$$

La dinámica de la cadena de polímero se representa mediante procesos de saltos aleatorios de un eslabón. Estos saltos se realizan sobre la distancia de una unidad de red dentro de las cuatro direcciones de la red cuadrada. Tanto el eslabón considerado para el salto como la dirección se seleccionan al azar. Los movimientos se llevan a cabo si los dos puntos contiguos al eslabón en la dirección del salto están vacíos, y si la longitud de los dos nuevos vectores de los enlaces creados se encuentra en el intervalo $[2.13^{1/2}]$ (para un eslabón terminal sólo se crea un nuevo vector de enlace). Si las condiciones anteriores no se cumplen, el movimiento se rechaza y se selecciona un nuevo eslabón.

8.2.2. Modelo de Enlace Fluctuante con Energía Dependiente de la Longitud de Enlace.

El modelo original del Enlace Fluctuante, en el que no se introducen interacciones intra ni intermoleculares, puede ajustarse a distintas aplicaciones.

En el estudio de transiciones vítreas de polímeros en dos dimensiones en el contexto del modelo del Enlace Fluctuante, se introducen energías de enlace del tipo:

$$\epsilon(b) = \epsilon_0(l(b)-l_0)^2 \quad (8.4)$$

La constante de normalización, $\epsilon_0 = 1/(2-l_0)^2$, conduce por conveniencia a $0 \leq \epsilon(b) \leq 1$. Eligiendo $l_0 = 10^{1/2}$ se obtiene el siguiente juego de energías:

$$\{ 1.00 , 0.64 , 0.08 , 0.02 , 0.00 , 0.15 \} \quad (8.5)$$

que se corresponde con las clases de equivalencia dadas en la expresión 8.1 y con las distancias de 8.2.

La presencia de energías modifica las reglas del procedimiento de Monte Carlo. Así, el movimiento de un eslabón, o paso de una configuración X a otra X' , se realiza si los puntos de llegada están vacíos, si los nuevos enlaces tienen longitudes permitidas (dentro del intervalo comentado) y si el cambio energético, ΔH , es aceptado por el algoritmo de Metropolis²⁹. Este cambio energético viene dado por la Ecuación 2.11 como

$$\Delta H = H(X') - H(X) = [\epsilon'_s + \epsilon'_p] - [\epsilon_s + \epsilon_p] \quad (8.6)$$

donde ϵ_s (ϵ_p) son las energías del enlace siguiente (previo) al eslabón dado, obtenidas por la Ecuación 8.4.

La consideración de este modelo se debe a que cada enlace se corresponde a un conjunto de sucesivos grupos químicos reales que no son energéticamente equivalentes. De esta manera, con un modelo que prefiere una determinada longitud de enlace desde el punto de vista energético, se puede observar una transición vítrea en función de la temperatura a concentraciones fijas¹⁶⁴. De hecho, uno (dos) puntos situados entre los dos eslabones que se conectan por un vector de enlace de la clase de equivalencia [3,1] ([3,0]) no son accesibles por otros eslabones (Figura 8.2). Esos puntos bloqueados conducen a la transición vítrea ya que a bajas temperaturas las clases de equivalencia preferidas (debido a las energías introducidas en la expresión 8.5) son [3,0] y [3,1], y para altas concentraciones de

polímero es de esperar que no exista suficiente espacio en la red para que se lleven a cabo estas disposiciones energéticamente favorables¹⁶⁴. Por supuesto, un empaquetado de las cadenas consistente con la condición de que todos los enlaces pertenezcan a la clase de equivalencia [3.1] (cuya energía es cero) es posible a concentraciones intermedias, si las cadenas se estiran y se organizan en dominios de cadenas paralelas. Debido a esta consideración, en el presente trabajo se procede a comprobar el orden orientacional de este modelo.

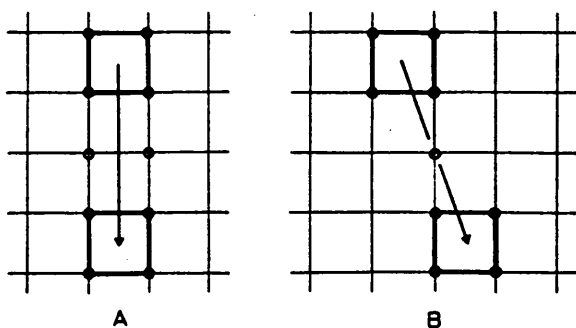


Figura 8.2.- Puntos bloqueados por dos enlaces pertenecientes a las clases de equivalencia [3,0] (A) y [3,1] (B) en el modelo del Enlace Fluctuante.

8.2.3. Modelo de Enlace Fluctuante con Energía Dependiente del Angulo de Enlace.

En este trabajo se introduce una nueva versión del método del Enlace Fluctuante, con el objeto de estudiar el orden orientacional de polímeros en dos dimensiones. Así, en este modelo se define una energía dependiente del ángulo de enlace, $\epsilon(\varphi)$, donde $\varphi = \varphi(b, b')$ y b y b' son los estados de dos enlaces sucesivos de la cadena

$$\epsilon(\varphi) = \text{sen}(\varphi/2) = \left[(1/2) \left[1 - \frac{l(b) \cdot l(b')}{l(b) l(b')} \right] \right]^{1/2} \quad 0 \leq \varphi \leq \pi \quad (8.7)$$

Como en el modelo de Flory^{159,160}, $\epsilon(\varphi)=0$ para una configuración estirada, mientras que la energía de una configuración flexionada depende explícitamente del ángulo formado entre los dos enlaces sucesivos considerados.

También la presencia de esta energía modifica las reglas del procedimiento de Monte Carlo en el mismo sentido que se comentó en el apartado 8.2.2. La única diferencia es que el cambio energético, ΔH , depende de los ángulos de antes (φ_s , φ , φ_p) y después (φ'_s , φ' , φ'_p) del movimiento, como se muestra en la Figura 8.3. De esta manera, se obtiene

$$\Delta H = [\epsilon(\varphi'_s) + \epsilon(\varphi') + \epsilon(\varphi'_p)] - [\epsilon(\varphi_s) + \epsilon(\varphi) + \epsilon(\varphi_p)] \quad (8.8)$$

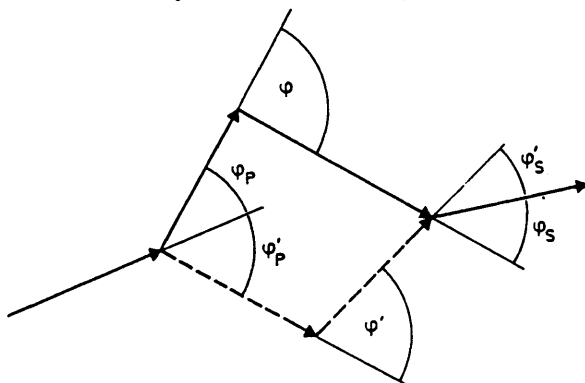


Figura 8.3.- Descripción esquemática de un movimiento de eslabón en el proceso de Monte Carlo. El salto de un eslabón cambia los tres ángulos, φ_i .

8.3. EXTENSION DE LA TEORIA DE FLORY AL MODELO DEL ENLACE FLUCTUANTE CON ENERGIA DEPENDIENTE DEL ANGULO DE ENLACE.

En este apartado se obtienen los resultados de la flexibilidad y la energía de la cadena dados por la teoría de Flory^{159,160}, mediante una

derivación del modelo original que más tarde se generaliza al caso del modelo del Enlace Fluctuante con energía dependiente del ángulo de enlace. Para ello se evalúa la función de partición de un polímero dado por un Camino Aleatorio No Reversible ("Non-Reversal Random Walk", NRRW) por métodos de matrices de transformación¹⁸⁵. De esta manera, las restricciones del Camino Autoevitante se consideran sólo de forma aproximada.

Para el número de coordinación $z=4$, la matriz de transformación (Figura 8.4) es una matriz 4×4 del tipo

$$T = \begin{bmatrix} 1 & \exp(-\beta\epsilon) & 0 & \exp(-\beta\epsilon) \\ \exp(-\beta\epsilon) & 1 & \exp(-\beta\epsilon) & 0 \\ 0 & \exp(-\beta\epsilon) & 1 & \exp(-\beta\epsilon) \\ \exp(-\beta\epsilon) & 0 & \exp(-\beta\epsilon) & 1 \end{bmatrix} \quad (8.9)$$

con $\beta = 1/kT$.

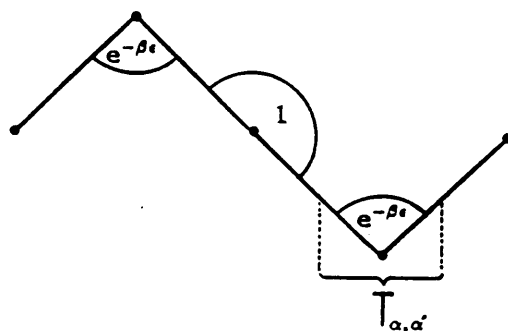


Figura 8.4.- Ilustración de los elementos de la matriz de transformación ($T_{\alpha, \alpha'}$) del modelo de Flory.

La generalización a un valor arbitrario z es sencilla, ya que T tiene la estructura de una matriz cíclica.

$$T = \begin{bmatrix} t_1 & t_2 & t_3 & \dots & t_z \\ t_z & t_1 & t_2 & \dots & t_{z-1} \\ t_{z-1} & t_z & t_1 & \dots & t_{z-2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ t_2 & \dots & \dots & \dots & t_1 \end{bmatrix} \quad (8.10)$$

Los z autovalores μ_k de una matriz cíclica zxz son^{166,167}

$$\mu_k = \sum_{m=1}^z t_m r_{z,k}^{m-1} \quad (8.11)$$

donde $r_{z,k}$ es la k -ésima de las z raíces complejas de la unidad, de valor

$$r_{z,k} = \exp[2\pi i(k-1)/z] \quad (8.12)$$

De la Ecuación 8.11 se observa que el mayor autovalor es μ_1 , ya que

$$|\mu_k| \leq \sum_{m=1}^z |t_m| |r_{z,k}^{m-1}| = \sum_{m=1}^z t_m \equiv \mu_1 \quad (8.13)$$

En el modelo de Flory^{169,160} para una red general de número de coordinación z , se encuentran $z-2$ elementos de matriz $t_k = \exp(-\beta\epsilon)$ (representando $z-2$ configuraciones flexionadas), uno $t_k=1$ (configuración estirada) y uno $t_k=0$ (configuración prohibida al aparecer múltiple ocupación por inversión inmediata de un enlace). Así, para este modelo se obtiene

$$\mu_k = 1 + g(z,k) \exp(-\beta\epsilon) \quad (8.14)$$

con

$$g(z,k) \begin{cases} = z-2 & k=1 \\ = 0 & k \geq 2 \text{ (k par)} \\ = -2 & k \geq 2 \text{ (k impar)} \end{cases} \quad (8.15)$$

Ya que la función de partición de un polímero dado por un Camino Aleatorio No Reversible en el límite de longitud de cadena infinita se obtiene como¹⁸⁵

$$Z_{\text{NRRW}}(\beta, N) = \text{Tr}\{T^N\} = \sum_{k=1}^z \mu_k^N \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \mu_1^N \quad (8.16)$$

y en el modelo de Flory^{189, 190}

$$Z_{\text{NRRW}}(\beta, N) = \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \mu_1^N = [1 + (z-2) \exp(-\beta \epsilon)]^N \quad (8.17)$$

μ_1 puede considerarse como la función de partición efectiva de un eslabón, ya que la función de partición del polímero completo se factoriza. En todo el tratamiento anterior no se consideran los efectos de volumen excluido.

Una vez obtenida la función de partición de un eslabón en el modelo de Flory^{189, 190}, se determina la flexibilidad como la probabilidad de que dos enlaces sucesivos estén en una configuración flexionada

$$f_{\text{Flory}} = \frac{(z-2)\exp(-\beta \epsilon)}{1 + (z-2)\exp(-\beta \epsilon)} \quad (8.18)$$

De forma similar, la energía interna por eslabón es

$$E_{\text{Flory}} = \epsilon f_{\text{Flory}} \quad (8.19)$$

Puesto que el mayor autovalor μ_1 (Ecuación 8.13) se obtiene como una función de partición de dos enlaces sucesivos aislados, podría pensarse

en generalizar esta propiedad al modelo del Enlace Fluctuante dado en el apartado 8.2.3, a pesar de no tener una matriz de transformación cíclica y, por ello, no obtener sus autovalores de la Ecuación 8.11. De esta forma, el mayor autovalor de T para el modelo del Enlace Fluctuante (MEF), análogamente a una función de partición de dos enlaces, según la Ecuación 8.13 se supone de valor

$$\begin{aligned} \mu_1 &= (1/36) \sum_b \sum_{b'} T_{b,b'} = (1/36) \sum_b \sum_{b'} \exp(-\beta \epsilon(\varphi[b,b'])) = \\ &= (1/36) \left[\sum_{\epsilon(\varphi)=0} 1 + \sum_{\epsilon(\varphi) \neq 0} \exp(-\beta \epsilon(\varphi)) \right] \end{aligned} \quad (8.20)$$

Para comprobar esta aproximación se puede despejar del polinomio característico el mayor autovalor de una matriz cíclica (por simplicidad se muestra el caso de la matriz cíclica 2x2)

$$\begin{vmatrix} t_1 - \mu & t_2 \\ t_2 & t_1 - \mu \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} t_1 + t_2 - \mu & t_2 \\ t_1 + t_2 - \mu & t_1 - \mu \end{vmatrix} = (t_1 + t_2 - \mu) \begin{vmatrix} 1 & t_2 \\ 1 & t_1 - \mu \end{vmatrix} \quad (8.21)$$

sumando a la primera columna todas las demás. Si la matriz no es cíclica, como ocurre en el método del Enlace Fluctuante

$$\begin{vmatrix} t_{1,1} - \mu & t_{1,2} \\ t_{2,1} & t_{2,2} - \mu \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} t_{1,1} - \mu & t_{1,2} \\ t_{2,1} - \mu & t_{2,2} - \mu \end{vmatrix} \approx (t' - \mu) \begin{vmatrix} 1 & t_{1,2} \\ 1 & t_{2,2} - \mu \end{vmatrix} \quad (8.22)$$

siendo

$$\begin{aligned} t'_k &= \sum_{m=1}^2 t_{k,m} \\ t' &= (1/2) \sum_{k=1}^2 t'_k \end{aligned} \quad (8.23)$$

La aproximación dada en la Ecuación 8.22 se justifica siempre y cuando la desviación estandar del juego (t_1', t_2') respecto de la media t' sea suficientemente pequeña. Para el método del Enlace Fluctuante, en el que los elementos de la matriz de transformación vienen dados por $t_{b,b'} = \exp\{-\beta\epsilon(\varphi[b,b'])\}$, se obtiene para la desviación estandar del juego

$$\left[\begin{array}{c} 36 \\ \sum_{b=1} t_{1,b} \cdot \dots \cdot \sum_{b=1} t_{36,b} \end{array} \right] \quad (8.24)$$

valores menores que 0,07 a temperaturas mayores que $T=0,2$ (en este modelo se considera $\beta=1/T$, en unidades de k). En general, en la zona comprendida entre $T=0$ y $T=0,2$ se debe realizar un desarrollo a bajas temperaturas. Puesto que la Ecuación 8.16 es correcta para el modelo del Enlace Fluctuante, se puede extender el procedimiento descrito anteriormente a la obtención de la flexibilidad en este modelo, como

$$f_{MEF} = \frac{\sum_{\epsilon(\varphi) \neq 0} \exp[-\beta\epsilon(\varphi)]}{\sum_{\epsilon(\varphi)=0} 1 + \sum_{\epsilon(\varphi) \neq 0} \exp[-\beta\epsilon(\varphi)]} \quad (8.25)$$

y contando el número de disposiciones estiradas de dos enlaces sucesivos, que por la Ecuación 8.7 tienen una energía exactamente de cero, se obtiene

$$\begin{aligned} \sum_{\epsilon(\varphi)=0} 1 &= \sum_b \sum_{b'} \delta_{\epsilon(\varphi[b,b'])} \cdot 0 = \\ &= \sum_{b,b'} \delta_{b,b'} + \sum_{b=1}^4 (\delta_{b,b+16} + \delta_{b+16,b}) = 36 + 8 = 44 \end{aligned} \quad (8.26)$$

Operando en la Ecuación 8.25 se llega a

$$f_{MEF} = 1 - \left[1 + (1/44) \sum_{\epsilon(\varphi) \neq 0} \exp[-\beta \epsilon(\varphi)] \right]^{-1} \quad (8.27)$$

Finalmente, la energía por eslabón es

$$E_{MEF} = \sum_{\epsilon(\varphi)} \epsilon(\varphi) \exp[-\beta \epsilon(\varphi)] / \sum_{\epsilon(\varphi)} \exp[-\beta \epsilon(\varphi)] \quad (8.28)$$

Flory^{169,160} sugirió la aparición de una transición de primer orden de una fase sin orden orientacional de largo alcance, descrita en el anterior tratamiento, a una fase con orden orientacional de largo alcance. En el modelo del Enlace Fluctuante no se ha tratado de describir teóricamente esta última fase, ya que los resultados de la simulación no confirman su existencia.

8.4. DETALLES DE LA SIMULACION.

Debido a que la creación de configuraciones de equilibrio en dos dimensiones, incluso para $T \rightarrow \infty$ ($\beta=0$), consume mucho tiempo de cálculo, se utilizan configuraciones ya existentes¹⁶⁸. La configuración inicial consiste en 64 sistemas en paralelo, cada uno de los cuales se constituye por 20 cadenas de polímero con 100 eslabones cada una en una red cuadrada 100x100. Esto implica que la concentración de puntos ocupados es de $\phi=0.8$. Para reducir la concentración a los valores de interés (en la presente Memoria se trabaja en el intervalo $\phi=0.24-0.4$) se suprimen de la configuración inicial las cadenas necesarias. Además, los polímeros se pueden cortar de acuerdo con el número de eslabones deseado por cadena (en este trabajo $N=10, 20$).

Una vez fijado el número de eslabones de cada cadena así como la concentración del sistema, las configuraciones son relajadas mediante simulaciones atómicas de 5×10^5 pasos de Monte Carlo intentados por eslabón. A continuación se procede a "enfriar" el sistema polimérico. Para ello se comienza con un sistema a temperatura infinita ($\beta=0$) y se baja gradualmente ésta de acuerdo con la fórmula, $\beta(t)=1/T(t)=Qt$, donde Q es una constante elegida de forma que después de $t=1.5 \times 10^4$ pasos de Monte Carlo intentados por eslabón se alcance la temperatura más baja, $T=0.05$. Suponiendo que esta constante de enfriamiento es suficientemente pequeña como para que el sistema permanezca en el equilibrio térmico, se han usado para el análisis posterior las configuraciones para valores intermedios de la temperatura. Sin embargo, como se muestra en el próximo apartado, no está claro que este equilibrio térmico sea alcanzado para bajas temperaturas mediante este proceso de enfriamiento. Así, una vez obtenidas las configuraciones para distintas temperaturas, se procede a realizar una simulación para cada temperatura fija con $t_0=2 \times 10^5$ pasos de Monte Carlo intentados por eslabón. Además, para obtener mejores resultados estadísticos, una vez finalizada la simulación de "equilibrado" se procede a realizar 16 medidas, cada una de ellas llevada a cabo tras $\Delta t=5 \times 10^3$ pasos de Monte Carlo intentados por eslabón. Así, una propiedad como la distancia extremo-extremo cuadrática media se obtiene de

$$\langle R^2 \rangle = \left(\frac{1}{16} \right) \sum_{m=0}^{15} R^2(t_0+t) \Big|_{pr} \quad (8.29)$$

En la Ecuación 8.29, $(\dots)_{pr}$ indica un promedio sobre todas las cadenas en el sistema de la red cuadrada 100×100 (que contiene para $N=10$, 60 cadenas con $\phi=0.24$ y 100 cadenas con $\phi=0.4$), así como un promedio sobre cada una de las 64 redes que se simulan en paralelo. Por ello, $\langle R^2 \rangle$ en la Ecuación 8.29 se basa en un promedio sobre un muestreo de cerca de 10^6 cadenas.

8.5. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS.

El gradual alargamiento de las cadenas al disminuir la temperatura es un hecho que se observa de forma nítida en la Figura 8.5, en la que se muestran diferentes configuraciones generadas por el modelo del Enlace Fluctuante dado en el apartado 8.2.3 a distintas temperaturas. Este efecto se desprende también de la dependencia con la temperatura de las dimensiones de cadena (Figura 8.6), de la flexibilidad (Figura 8.7), de la energía (Figura 8.8) y de varias funciones de correlación (Figuras 8.9 y 8.10), que se introducen más adelante.

En la configuración g de la Figura 8.5 se puede apreciar como de todas las posibles disposiciones estiradas entre dos enlaces sucesivos (utilizadas en la Ecuación 8.26) son preferidas las orientaciones en las direcciones de la red, y concretamente las pertenecientes a la clase de equivalencia $[2,0]$ por ser las de menor longitud de enlace. Esto se confirma con la Figura 8.6 en la que se muestra como disminuyen las dimensiones de cadena al aumentar la concentración, lo que se corresponde con el hecho de ser más difícil empaquetar varillas en sistemas concentrados (como los de la Figura 8.5) a medida que aumenta su longitud.

En contraste, la flexibilidad f_{MEF} se muestra independiente de la concentración y correctamente aproximada por la Ecuación 8.25, expresión del tipo de las encontradas en la teoría de Flory^{159,160} (Figura 8.7). Esta observación no debe ser entendida como una indicación de que la teoría de Flory es exacta para el estudio del orden orientacional de cadenas, ya que:

a) No existe evidencia de la existencia del valor crítico, f_c , de la flexibilidad asociada con la transición de fase. En este sentido, las simulaciones llevadas a cabo en este estudio confirman los resultados de Baumgärtner^{17,161} en los que no aparece transición de fase.

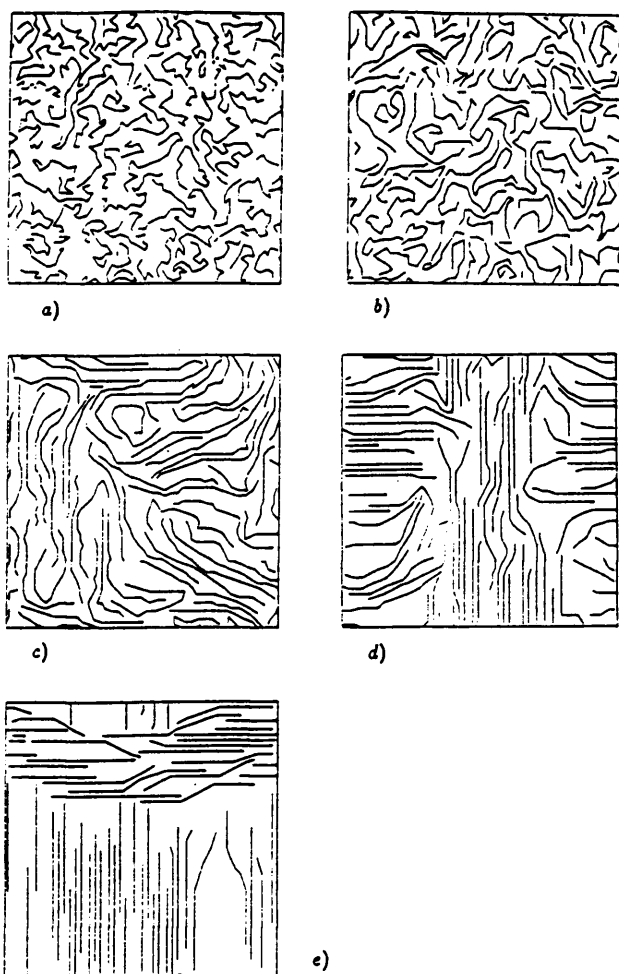


Figura 8.5.- Configuraciones de un sistema polimérico con $N=20$ y $\phi=0,40$ a varias temperaturas, $T(k \neq 1)$: a) $T=1$; b) $T=0,3$; c) $T=0,15$; c) $T=0,1$; d) $T=0,05$. La red cuadrada es 100×100 con condiciones periódicas.

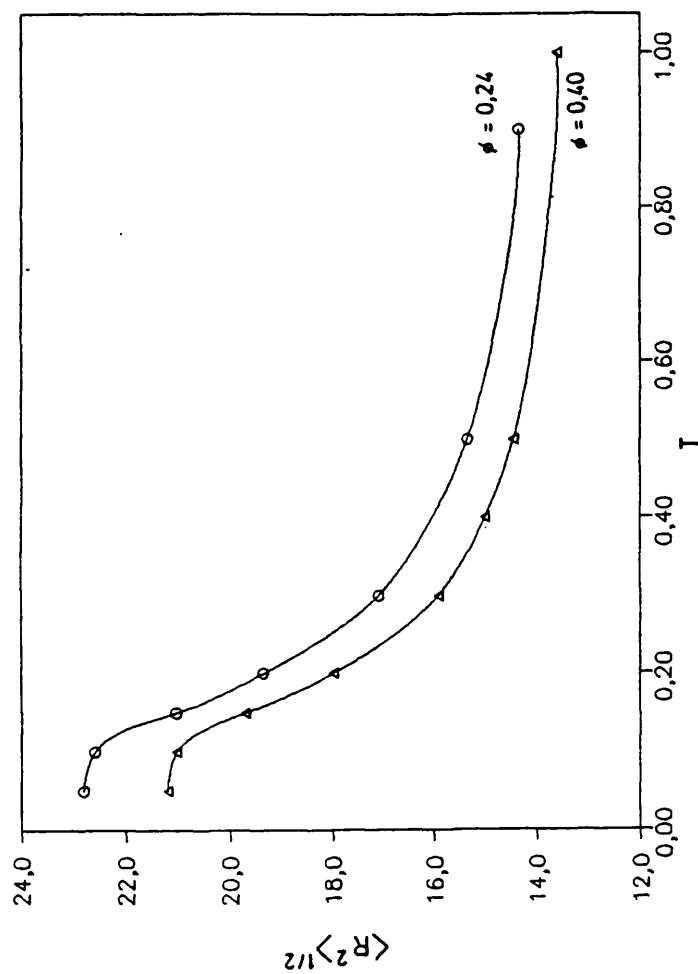


Figura 8.6.- Distancia extremo-extremo en función de la temperatura para $N=10$ y dos concentraciones distintas. Las líneas son indicativas de la tendencia.

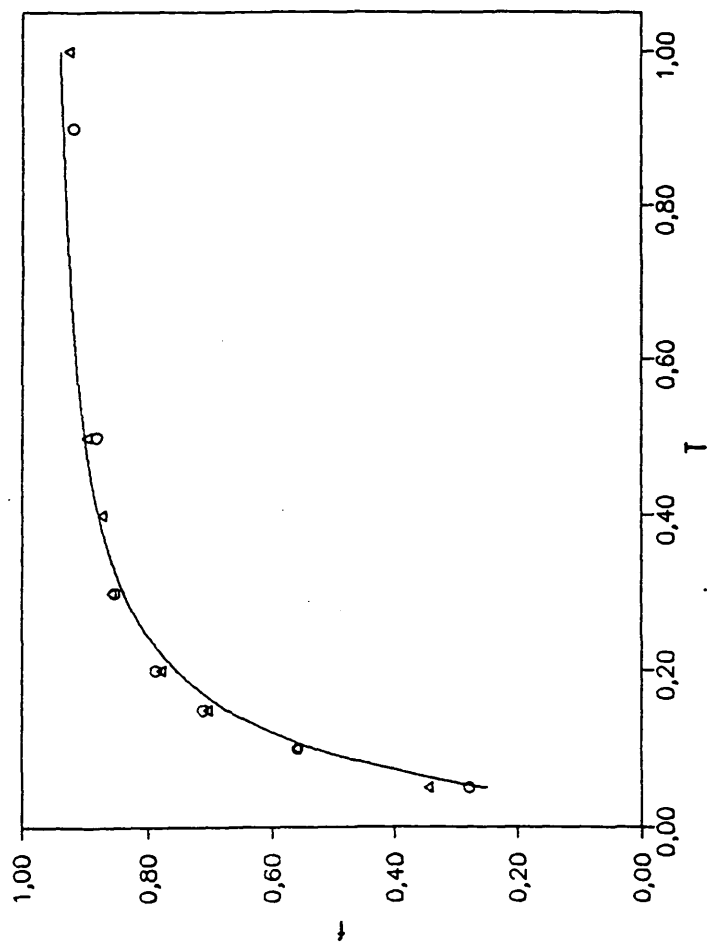


Figura 8.7.- Representación de la flexibilidad frente a la temperatura para $N=10$ y $\phi=0.24$ (círculos) y $\phi=0.40$ (triángulos). La línea continua corresponde al valor obtenido para la flexibilidad mediante la Ecuación 8.27.

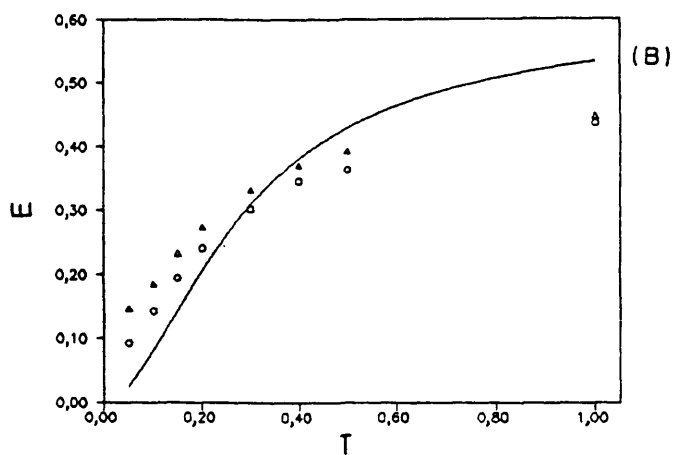
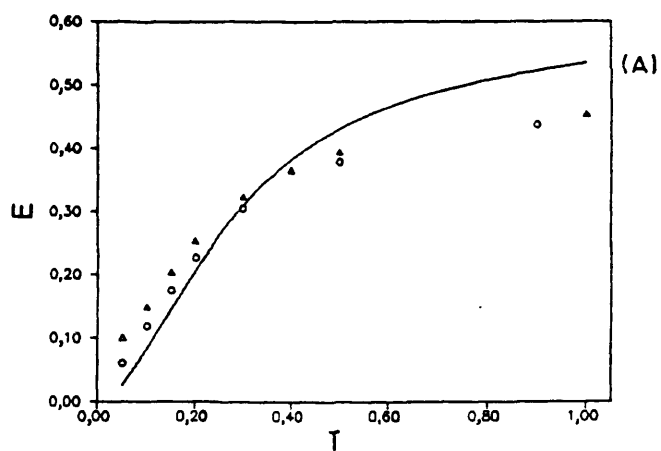


Figura 8.8.- Energía por eslabón frente a la temperatura. (A) $N=10$. (B) $N=20$. En ambos casos los círculos son para $\phi=0.24$ y los triángulos para $\phi=0.40$. La línea continua corresponde a los resultados de la energía obtenidos por la Ecuación 8.28.

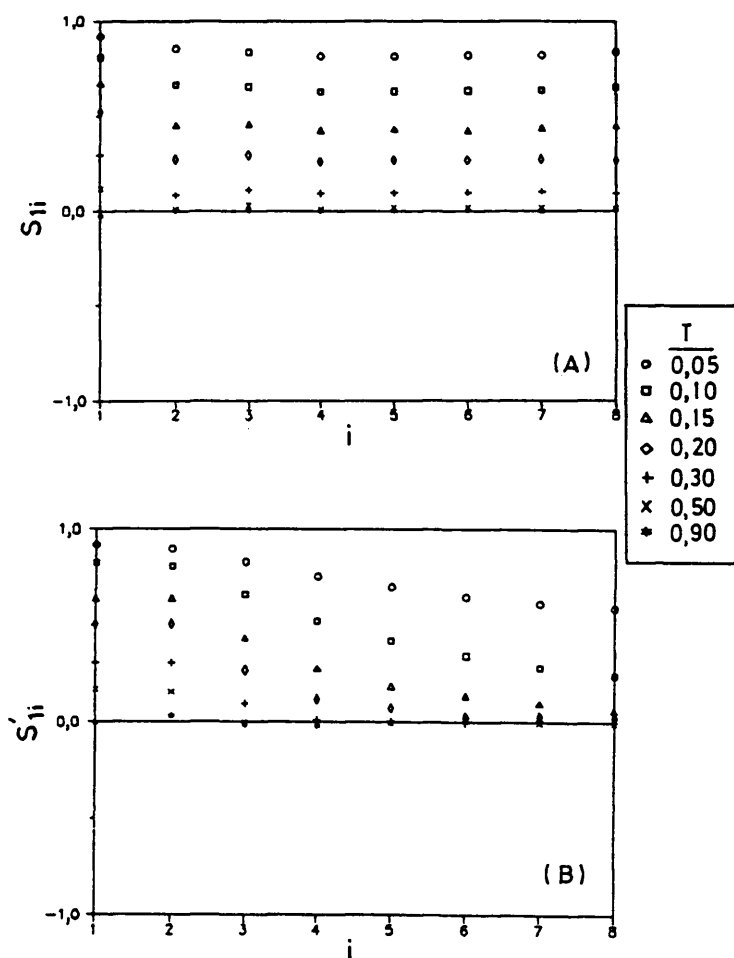


Figura 8.9.- Correlaciones orientacionales a lo largo de las cadenas frente a la "distancia", i , a lo largo de la cadena a varias temperaturas. En ambos casos $N=10$ y $\phi=0,24$.

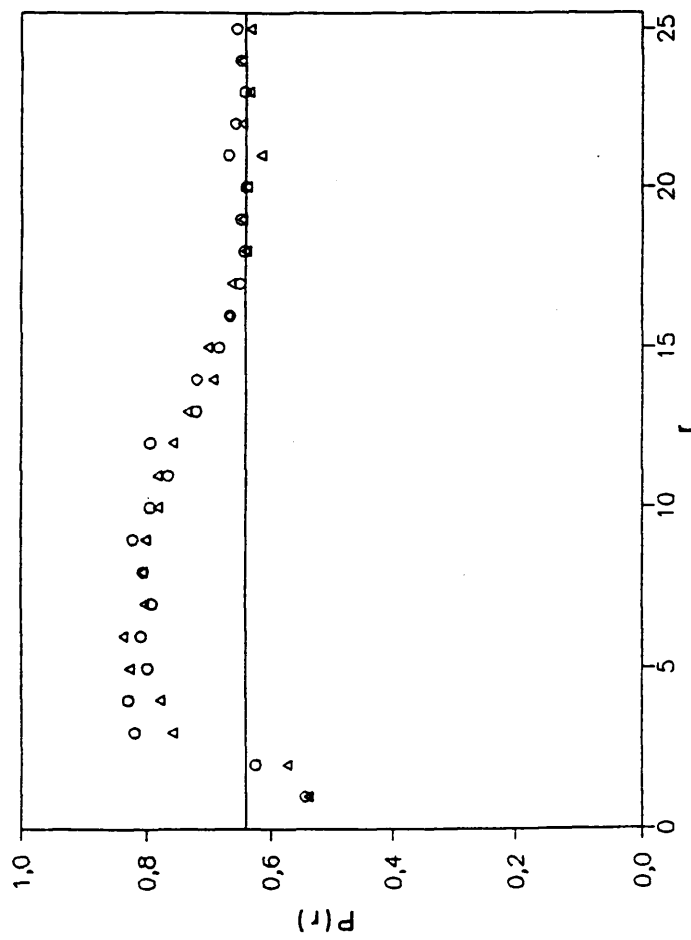


Figura 8.10.- Representación de la función de correlación orientacional intercadena frente a la distancia entre los cdm de las cadenas, r , para $N=10$, $T=0,05$ y $\phi=0,24$. Los triángulos muestran los datos extraídos inmediatamente después del enfriamiento, mientras que los círculos son los datos obtenidos tras el equilibrado. La línea continua horizontal indica el valor no correlacionado, $2/\pi$.

b) Otras magnitudes como la energía por eslabón (Figura 8.8) no se describen correctamente por aproximaciones del tipo de la teoría de Flory (Ecuación 8.28). Como se muestra en esta ecuación, la energía por eslabón es independiente de la longitud de cadena y de la concentración, cosa que no sucede a partir de los resultados de la simulación.

Otra forma de evaluar la flexibilidad de la cadena y el orden orientacional es mediante las funciones de correlación:

$$S_{11} = (2\cos^2(\varphi_1 - \varphi_1') - 1) \quad i > 1 \quad (8.30)$$

$$S'_{11} = (2\cos^2(\varphi_1 - \varphi_1') - 1) \quad i > 1 \quad (8.31)$$

$$S_{11} = (2\cos^2\varphi_1 - 1) \quad (8.32)$$

donde i es un contador de los eslabones a lo largo de la cadena (el eslabón inicial se denota como $i=0$). φ_1 es el ángulo formado entre los enlaces que conectan los eslabones $(i, i+1)$ e $(i-1, i)$, y φ_1' es el ángulo formado por el enlace que conecta los eslabones $(i, i+1)$ y la dirección del primer enlace que une los eslabones $(0, 1)$. Mientras que S_{11} para $i > 1$, dentro del error estadístico, es prácticamente independiente de la distancia i a lo largo de la cadena, la magnitud S'_{11} decae hacia cero (valor del sistema no correlacionado) al aumentar dicha distancia i , a excepción de las más bajas temperaturas donde las cadenas se encuentran casi completamente estiradas (Figura 8.9.B).

La teoría de Flory^{159, 160} soporta una transición de fase desde un estado desordenado a un estado ordenado donde las restricciones de empaquetamiento de las cadenas, implican un ordenamiento orientacional intercadena de largo alcance. Sin embargo, los resultados obtenidos en el presente trabajo para las distintas configuraciones del sistema (Figura 8.5) mues-

tran que sólo se presenta un ordenamiento orientacional intermolecular de corto alcance. Como una medida cuantitativa de esta correlación se considera la proyección normalizada de los vectores distancia extremo-extremo R_α y R_κ de dos cadenas α y κ

$$P(r) = \left(\sum_{\alpha < \kappa} \frac{|R_\alpha \cdot R_\kappa|}{|R_\alpha| |R_\kappa|} \right) \quad (8.33)$$

donde r es la distancia entre los centros de masas de las dos cadenas α y κ . (Para mejorar los resultados desde el punto de vista estadístico, se contabilizan como r todas las distancias en el intervalo $[r-1/2, r+1/2]$ en torno a un valor r entero). Para un sistema no correlacionado, todos los ángulos γ entre R_α y R_κ son igualmente probables y así,

$$P(r) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} |\cos \gamma| d\gamma = 2/\pi \approx 0.64 \quad (8.34)$$

La Figura 8.10 muestra una correlación intermolecular $P(r)$ a distancias del orden de la longitud de cadena estirada (Figura 8.6).

Todos los resultados comentados hasta el momento son coherentes desde el punto de vista físico. Sin embargo, la Figura 8.8 muestra un problema con los datos obtenidos en las simulaciones. Mientras que el modelo definido en el apartado 8.2.3 debe tener en el estado fundamental una energía $E(T=0)=0$, los datos para sistemas a temperaturas distintas de cero obtenidos en la simulación no extrapolan a este valor exacto de la energía cuando $T \rightarrow 0$ (sólo lo hacen cuando N y ϕ son suficientemente pequeños, como ocurre en la Figura 8.8.A para $N=10$ y $\phi=0.24$). Así, la extrapolación $E(T \rightarrow 0) \neq 0$ indica que el sistema queda atrapado en estados metaestables.

Este hecho se muestra también en los resultados obtenidos para el calor específico, C_V , a partir de fluctuaciones de energía

$$C_V = N(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) / kT^2 \quad (8.35)$$

Los valores encontrados para C_V para sistemas a bajas temperaturas son mucho mayores que los que se obtendrían de $C_V = d\langle E \rangle / dT$, lo que implica que no se alcanza el equilibrio térmico. De hecho, los resultados para C_V parecen diverger a $T \rightarrow 0$ (Figura 8.11), a pesar de que cualquier modelo con energías de interacción discretas muestra $C_V(T \rightarrow 0) \rightarrow 0$. Por ello, los resultados de C_V obtenidos en la simulación muestran una desviación para $T \rightarrow 0$ debida, sin duda, a procesos de relajación extremadamente lentos. La naturaleza de tales procesos se explica mediante la Figura 8.12 que muestra sistemas a la temperatura de simulación más baja, $T=0.05$, sometidos a diversas condiciones de concentración y número de eslabones por cadena. Para bajas concentraciones (Figura 8.12.A) se encuentran "defectos" en el sistema (cadenas con algunos ángulos de enlace de valor demasiado grande por encontrarse entre dos dominios de distinta orientación) que todavía pueden relajarse durante la simulación (esto se aprecia en el paso de la configuración *a* a la configuración *b* de la figura). A grandes concentraciones el tiempo de vida de los "defectos" de la estructura llega a ser muy elevado (Figura 8.12.B). No obstante, existen reordenamientos de los distintos dominios de las varillas a medida que transcurre la simulación (configuraciones *c* y *d* de la Figura 8.12.B), trasladándose algunos de ellos en la dirección de las varillas sin que, a pesar de todo, se modifique la estructura de los defectos.

Parece claro que un sistema de cadenas totalmente estiradas a alta concentración debe ser enormemente metaestable, por lo que el sistema a $T \rightarrow 0$ llega a ser una especie de estado cristalino. Sería muy interesan-

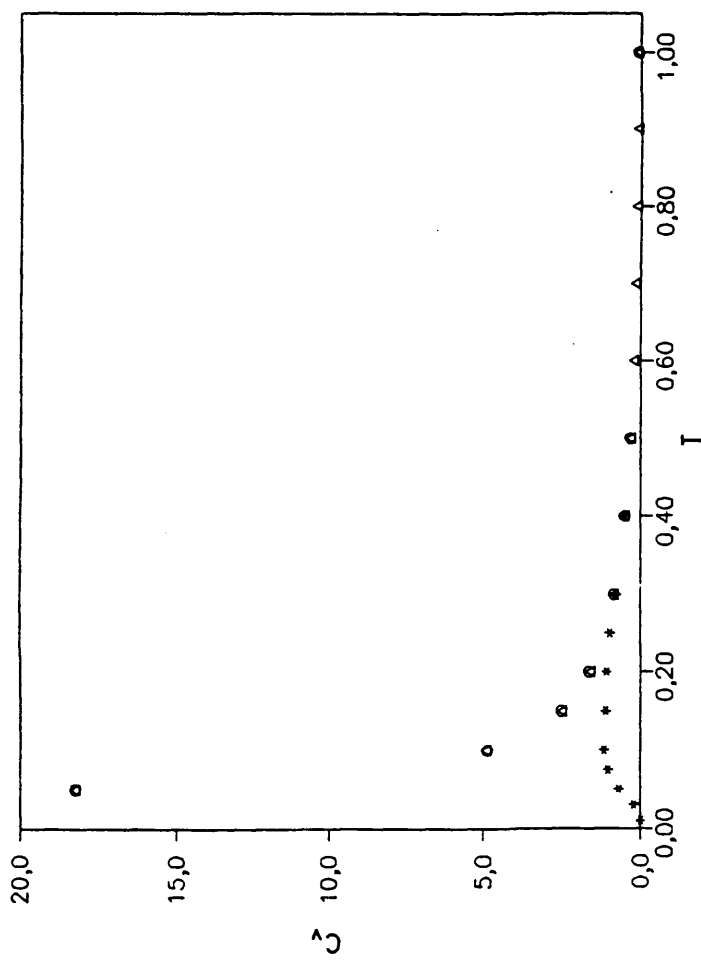
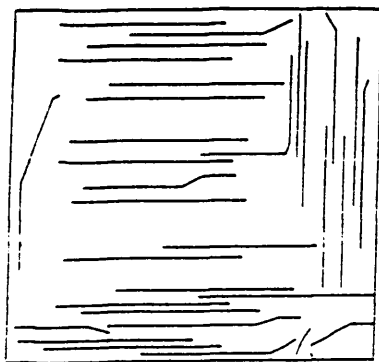
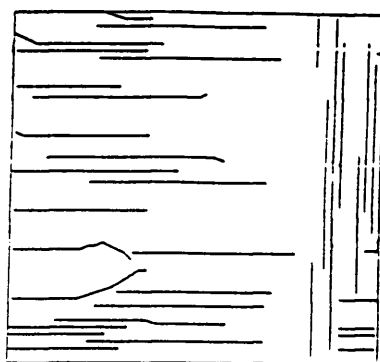


Figura 8.11.- Calor específico frente a la temperatura para $N=10$ y $\phi=0.40$. Los triángulos muestran los datos extraídos inmediatamente después del enfriamiento, mientras que los círculos son los datos obtenidos del enfriamiento tras el equilibrado. Los asteriscos representan los valores obtenidos en el calentamiento desde el estado fundamental ($E=0$).

A

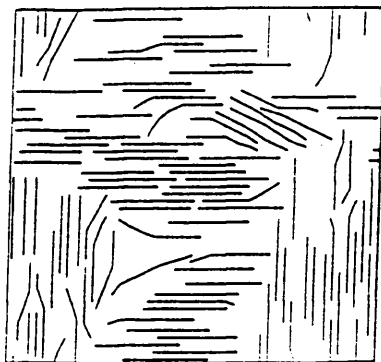


a)

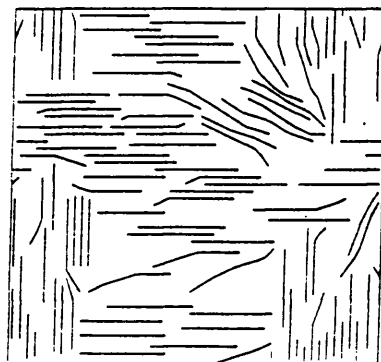


b)

B



c)

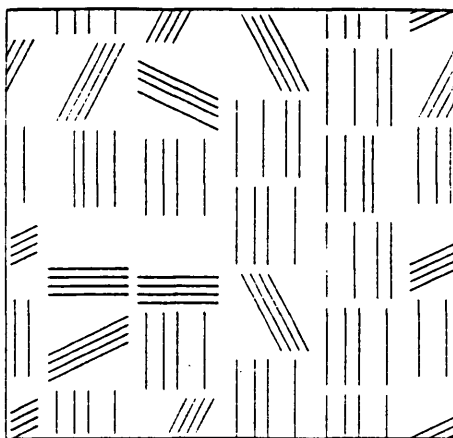


d)

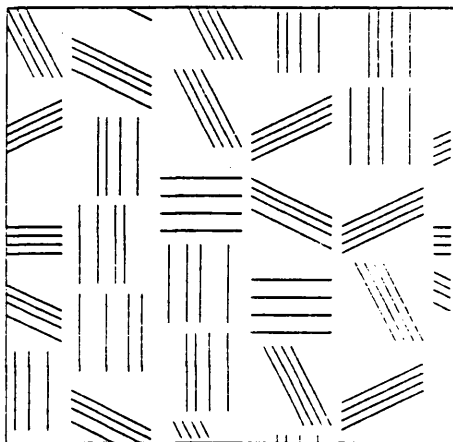
Figura 8.12.- Configuraciones poliméricas para $T=0.05$. a) [no equilibrado] y b) [equilibrado] corresponden a $N=20$ y $\phi=0.24$. mientras que c) [no equilibrado] y d) [equilibrado] pertenecen a $N=10$ y $\phi=0.40$.

te estudiar con más detalle la dinámica de las cadenas a baja temperatura para este modelo, aunque esto no parece factible debido a la gran cantidad de tiempo de cálculo necesario para hacerlo. Sin embargo, aunque no parece posible alcanzar por "enfriamiento" (con el método expuesto en el apartado 8.4) el estado fundamental, ya que el sistema se encuentra atrapado en fases metaestables, la configuración del estado fundamental ($E=0$) es perfectamente conocida. Por este motivo, se toman varias muestras del enormemente degenerado estado fundamental (Figura 8.13) y se procede a su "calentamiento". En este caso se observa como desaparecen las desviaciones en el comportamiento del calor específico (asteriscos en la Figura 8.11), y además, las cadenas en configuración estirada en un dominio pueden difundir a lo largo de la dirección de los ejes en un movimiento similar a una "reptación", donde las cadenas vecinas orientadas paralelamente actúan como un tubo que restringe los movimientos (Figura 3.8). En este tipo de configuraciones se observa la eficacia del método del Enlace Fluctuante, ya que es capaz de cambiar el sistema aunque las cadenas se encuentren totalmente estiradas. Estos cambios de pequeñas porciones de la cadena tienen sentido físico, en contra del modelo de Baumgärtner^{17,161} que relaja las configuraciones mediante movimientos artificiales de reptación que involucran a todos los eslabones de la cadena.

Aunque las configuraciones de antes ($t_0=0$) y después ($t_0=288000$ pasos de Monte Carlo intentados por eslabón) de la relajación parecen muy similares (Figura 8.12), difieren significativamente en su porcentaje de movimientos aceptados (Figura 8.14). En esta figura se observa que hasta para temperaturas muy bajas se acepta una gran cantidad de movimientos. Por otro lado, es de esperar que en el equilibrio térmico, tanto la energía (Figura 8.8) como el porcentaje de aceptación (Figura 8.14) alcancen valores más bajos a los mostrados en el presente trabajo. Sin embargo, ya que a menudo los estados amorfos de polímeros son más importantes físicamente que



a)



b)

Figura 8.13.- Dos muestras del degenerado estado fundamental de configuraciones poliméricas.

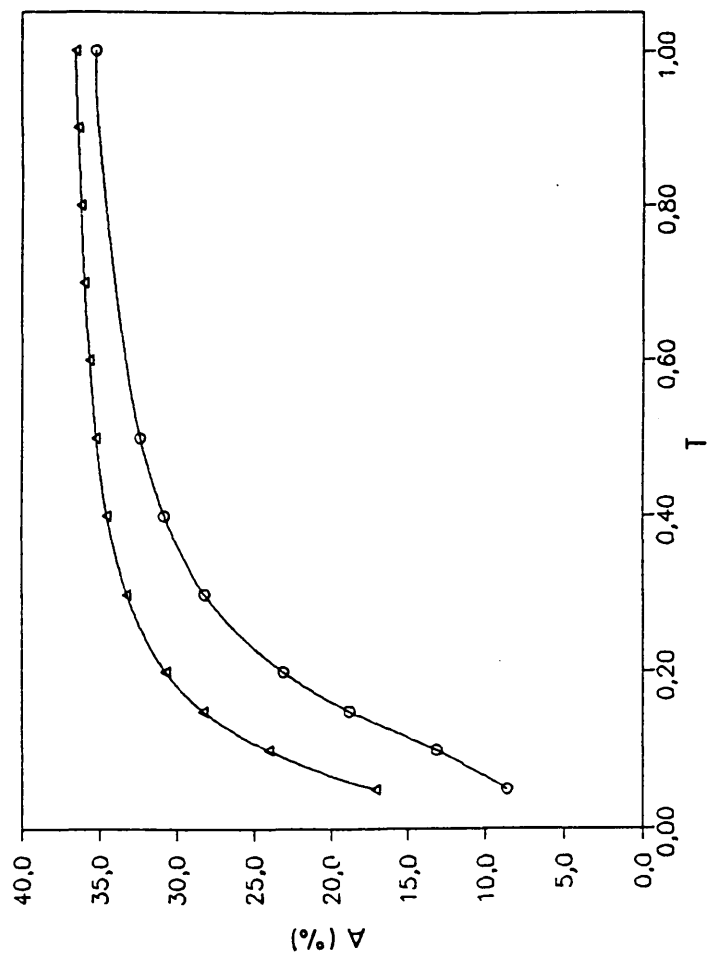
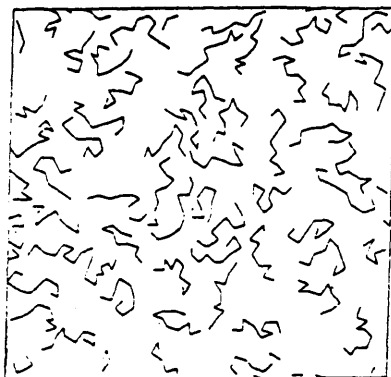


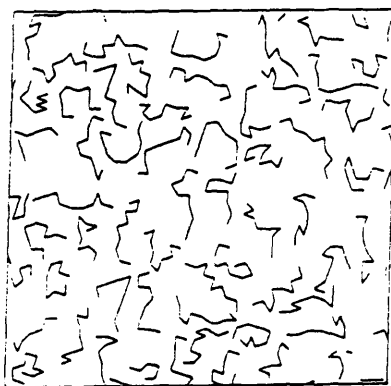
Figura 8.14.- Porcentaje de aceptación de movimientos intentados en la simulación en función de la temperatura para $N=10$ y $\phi=0.40$ con datos no equilibrados (triángulos) y datos equilibrados (círculos). Las curvas sirven sólo como indicación de la tendencia.

sus fases de equilibrio cristalinas, los sistemas obtenidos en este estudio (Figuras 8.5 y 8.12) deben estar más cerca del comportamiento real de sistemas empaquetados de cadenas semiflexibles que sus configuraciones de equilibrio.

El análisis del orden orientacional de sistemas poliméricos en dos dimensiones se ha realizado también para el caso del modelo introducido en el apartado 8.2.2 (con energías dependientes de la longitud de enlace). Sin embargo, ni las representaciones de configuraciones (Figura 8.15) ni las dimensiones (Figura 8.16) muestran alguna tendencia al estiramiento de las cadenas. Por otro lado, las pequeñas correlaciones existentes en las funciones de correlación orientacional, S_{11}^i y $P(r)$, no muestran dependencia con la temperatura (Figura 8.17), siendo básicamente debidas al efecto de la interacción de volumen excluido más que a la Ecuación 8.4. Por último, el modelo del Enlace Fluctuante introducido en el apartado 8.2.2 muestra una distribución de eslabones más uniforme (Figura 8.15) que el introducido en el apartado 8.2.3 (Figuras 8.5 y 8.12) en el que aparecen huecos por fluctuación en la concentración. Precisamente, se puede clarificar este punto mediante el estudio de la función de distribución de la concentración, $P_1(\phi_1)$, en subsistemas de dimensiones lineales $l=10$ del sistema total, donde ϕ_1 es la concentración de cada subsistema (Figura 8.18). Para ovillos aleatorios la distribución de la concentración es cercana a la gaussiana (como se muestra en la Figura 8.18.A y en los resultados de altas temperaturas de la Figura 8.18.B). Las cadenas estiradas orientadas en dominios tienen una distribución de la concentración no gaussiana, apareciendo indicios de una estructura con dos máximos de probabilidad (resultados de bajas temperaturas de la Figura 8.18.B).



a)



b)

Figura 8.15.- Configuraciones poliméricas para el modelo con energía dependiente de la longitud de enlace. a) $N=10$, $\phi=0.24$ y $T=0.5$.
b) $N=10$, $\phi=0.24$ y $T=0.05$.

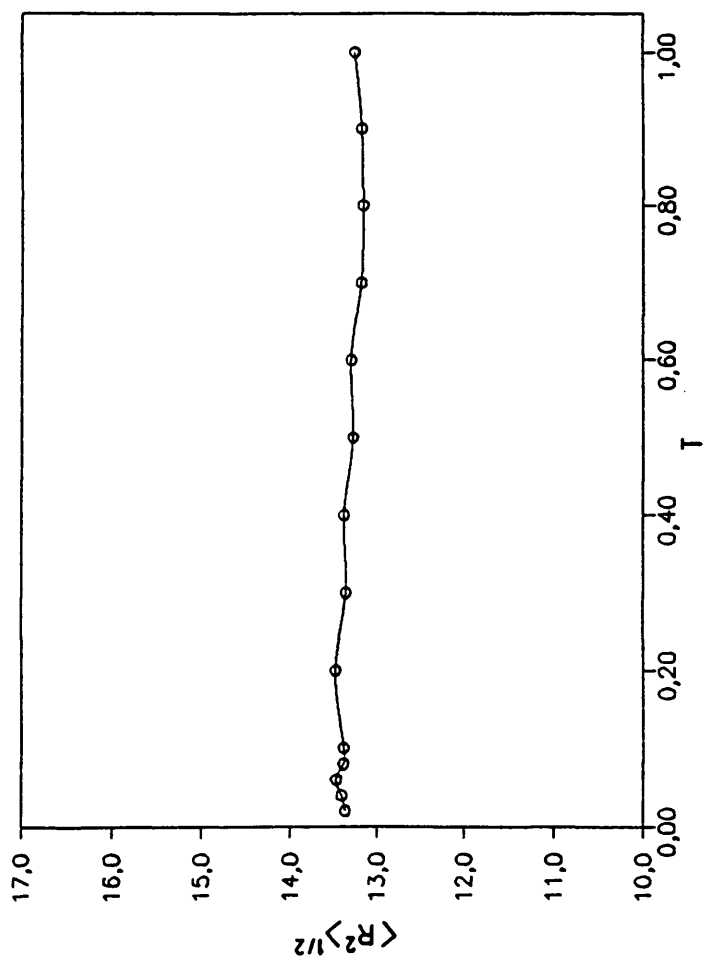


Figura 8.16.- Distancia extremo-extremo frente a la temperatura para $N=10$ y $\phi=0.40$. En estos resultados el enfriado se realiza en dos etapas: en la primera la inversa de la temperatura, β , aumenta linealmente con el tiempo desde $\beta=0$ hasta $\beta=10$ en 5×10^5 pasos de simulación intentados por eslabón, y después desde $\beta=10$ a $\beta=100$ en el mismo número de pasos. La línea sólo muestra la tendencia de los puntos.

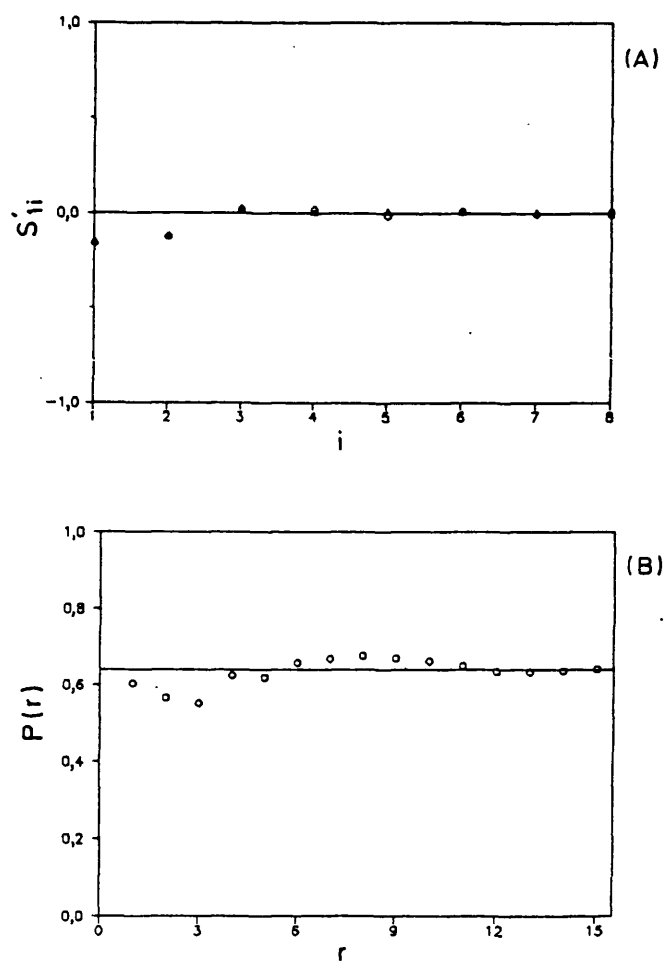


Figura 8.17.- (A) Función de correlación orientacional intracadena, S_{11}^i , frente a la "distancia" i a lo largo de la cadena para $N=10$ y $\phi=0.40$ a dos temperaturas [$T=1$ (círculos) y $T=0.01$ (triángulos)]. (B) Función de correlación orientacional intercadena frente a la distancia entre los cdm de dos cadenas para $N=10$, $\phi=0.40$ y $T=0.01$.

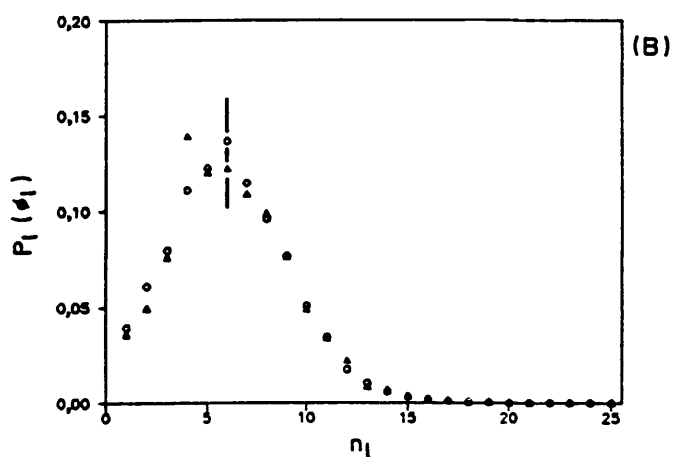
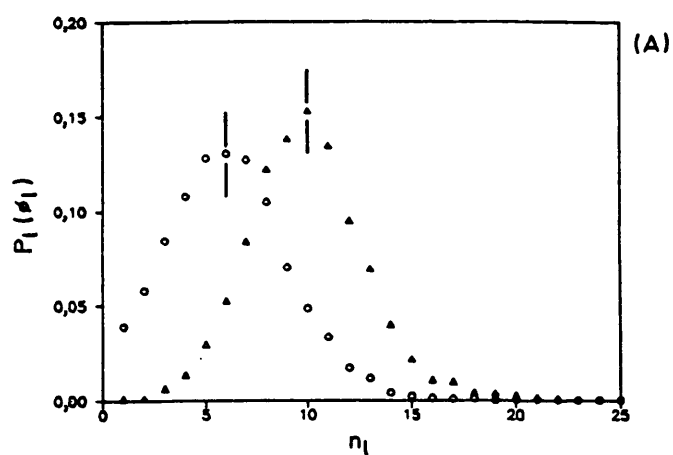


Figura 8.18.- Función de distribución de la concentración. (A) Modelo con energía dependiente de la distancia de enlace para $N=10$, $T=0.01$ y $\phi=0.24$ (círculos) y $\phi=0.40$ (triángulos). (B) Modelo con energía dependiente del ángulo de enlace para $N=10$, $\phi=0.24$ y $T=0.90$ (círculos) y $T=0.05$ (triángulos). Las líneas verticales se corresponden con la distribución de concentración uniforme.

9. RESUMEN Y CONCLUSIONES.

En el presente trabajo se ha realizado un estudio detallado de sistemas poliméricos en un amplio intervalo de concentración, temperatura y longitud de cadena. Para ello se utiliza un algoritmo de simulación por el método de Monte Carlo en red, dentro del contexto de los modelos de Saltos Locales y Reptación. Dicho algoritmo ha sido eficientemente desarrollado para poder abordar fenómenos muy distintos en estos sistemas de una forma aceptable desde el punto de vista de tiempo de cálculo.

Así, se ha procedido a la evaluación de propiedades de cadenas individuales en los sistemas mediante el uso de simulaciones de equilibrio y dinámicas. En cuanto a las propiedades de equilibrio, se determinan: las dimensiones de cadena, la función de distribución del vector distancia extremo-extremo así como su relación con las constantes del equilibrio de ciclación, el coeficiente de difusión traslacional a partir de la aproximación de Kirkwood y el factor de forma. Todos estos resultados se evalúan bajo diferentes condiciones de longitud de cadena, concentración y temperatura, siendo debidamente contrastados con las distintas teorías y valores experimentales. Por otro lado, las propiedades dinámicas obtenidas son: el coeficiente de difusión traslacional mediante la ecuación de Einstein, los tiempos de relajación de los movimientos internos de la cadena y el factor de forma dinámico. Estas propiedades se analizan desde el marco de dos teorías dinámicas: el modelo de Rouse, en el caso de sistemas de una cadena, y el modelo de reptación, para sistemas concentrados.

También se ha realizado un estudio de separación de fases en sistemas polímero-disolvente, mediante la simulación de un experimento de dispersión cuasielástica de luz. En éste, una vez desarrollado el procedimiento numérico y obtenidas las curvas espinodales para las distintas longitudes de cadena objeto de estudio, se comparan los resultados con las teorías de campo medio y de grupo de renormalización.

Finalmente, se analiza un algoritmo de simulación en red, el método del Enlace Fluctuante, utilizado para estudiar las transiciones de orden en sistemas poliméricos en dos dimensiones. Los resultados teóricos y de simulación se contrastan con las predicciones dadas por Flory.

A la vista de los resultados obtenidos en esta Memoria, se han podido establecer las siguientes conclusiones generales:

- 1) Los algoritmos de simulación de Monte Carlo, puestos a punto en este trabajo, reproducen adecuadamente resultados de simulación bibliográficos, así como leyes de escala teóricas, de manera suficientemente satisfactoria y exhaustiva como para poder corroborar su validez.
- 2) La variación de las dimensiones con el número de unidades de una cadena, que depende frecuentemente de la calidad del disolvente en disoluciones diluidas, va haciéndose independiente de ésta al aumentar la concentración de polímero, hasta alcanzar un estado próximo al ideal para cualquier tipo de disolución suficientemente concentrada, lo que está de acuerdo con las predicciones cualitativas de Flory.
- 3) La distribución de la distancia extremo-extremo es próxima a una función de Gauss para condiciones theta, mientras que sigue la ley predicha por des Cloizeaux, mostrando un agujero de correlación para buen disolvente en disoluciones diluidas. Al aumentar la concentración se obtiene una distribución más cercana a la función de Gauss en todos los casos, otra vez en buen acuerdo con las predicciones de Flory.
- 4) El factor de forma de cadenas individuales de polímero, expresado en función de un parámetro reducido que combina la variable de

dispersión y el tamaño molecular, no se aleja mucho de la función de Debye para cadenas ideales, excepto para valores muy altos de dicho parámetro, no dependiendo de manera apreciable de la calidad del disolvente, concentración o longitud de cadena.

- 5) La dispersión de luz simulada correspondiente al sistema global, puede representarse en forma de diagramas de Zimm para valores no muy altos de la variable de dispersión y la concentración. La curva extrapolada a concentración cero no es capaz de proporcionar el radio de giro medio, aunque sí el factor de forma individual. Teniendo en cuenta este hecho, es posible obtener valores adecuados del segundo coeficiente del virial osmótico en función de la calidad del disolvente.
- 6) Mediante cuidadosos procedimientos numéricos de extrapolación e interpolación, los resultados de la dispersión de luz colectiva permiten establecer diagramas de fase de los sistemas, en función de la longitud de las cadenas. La variación de las temperaturas críticas así obtenidas con la longitud de cadena, es consistente con la teoría de campo medio (como también lo es en ese aspecto con los resultados experimentales bibliográficos). Las concentraciones críticas varían con la longitud de cadena de una forma intermedia entre la predicción de la teoría de campo medio y los resultados experimentales. La forma de las curvas es mucho más parecida a los resultados experimentales que a las predichas por el campo medio, observándose el aplanamiento en la región crítica, dado por las teorías de renormalización. No obstante, la obtención de exponentes críticos en esta zona está fuertemente limitada por el error estadístico de los resultados obtenidos por simulación.

- 7) El valor del parámetro de interacción atractivo en las simulaciones que corresponde a las condiciones theta, establecido a través del análisis de la variación de las dimensiones con la longitud de las cadenas es cuantitativamente consistente con el valor interpolado correspondiente a la anulación del segundo coeficiente del virial osmótico, y también con el valor extrapolado correspondiente a la temperatura crítica de una cadena de longitud infinita.
- 8) Las variaciones del coeficiente de difusión y de los tiempos de relajación de movimientos internos de las cadenas (obtenidos de los resultados de simulación) en función de su longitud, son coherentes con la teoría de Rouse en disolución diluida, y aparentemente son también consistentes con los de la teoría de reptación, para concentraciones más altas.
- 9) Los resultados de la simulación para la función de dispersión dinámica de sistemas diluidos son capaces de proporcionar una estimación del coeficiente de difusión traslacional, en buena concordancia con los valores calculados directamente a partir de las trayectorias. A concentraciones mayores, los coeficientes de difusión aparentes (o cooperativos) aumentan con la concentración, en acuerdo con las predicciones teóricas, aunque sólo puede reproducirse la ley de escala predicha por la teoría en el caso de la cadena más corta. Como cabe esperar, estos movimientos colectivos van haciéndose independientes del peso molecular al aumentar la concentración.
- 10) Mediante el modelo del Enlace Fluctuante y energía dependiente del ángulo de enlace se ha comprobado la no existencia de orden orientacional de largo alcance en sistemas poliméricos de concentración intermedia en dos dimensiones.

10. BIBLIOGRAFIA.

- 1.- P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry". Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1953).
- 2.- P.-G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics". Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1979).
- 3.- J. des Cloizeaux y G. Jannink, "Polymers in Solution. Their Modelling and Structure". Clarendon Press, Oxford (1990).
- 4.- K. Binder en "Monte Carlo Methods in Statistical Physics", (Ed. K. Binder). Springer, Berlin-Heidelberg-N.Y. (1979).
- 5.- F.L. McCrackin, J. Mazur y C.M. Guttman, *Macromolecules* 6, 859 (1973).
- 6.- J.J. Freire, J. Pla, A. Rey y R. Prats, *Macromolecules* 19, 452 (1986).
- 7.- H. Okamoto, *J. Chem. Phys.* 79, 3976 (1983).
- 8.- A. Sariban y K. Binder, *J. Chem. Phys.* 86, 5859 (1987).
- 9.- C.C. Crabb y J. Kovac, *Macromolecules* 18, 1430 (1985).
- 10.- M. Bishop, J.H.R. Clarke, A. Rey y J.J. Freire, *J. Chem. Phys.* (En prensa, 1991).
- 11.- J. Skolnick y A. Kolinski, *Adv. Chem. Phys.* 78, 223 (1990).
- 12.- H. Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solutions". Harper & Row, N.Y. (1971).
- 13.- B.J. Berne y R. Pecora, "Dynamic Light Scattering". Wiley, N.Y. (1976).
- 14.- M. Doi y S.F. Edwards, "The Theory of Polymer Dynamics". Clarendon Press, Oxford (1986).
- 15.- W. Brown y R. Johnsen, *Macromolecules* 19, 2002 (1986).
- 16.- I. Carmesin y K. Kremer, *Macromolecules* 21, 2819 (1988).
- 17.- A. Baumgärtner, *J. Phys. A: Math. Gen.* 17, L971 (1984).
- 18.- C.G. Gray y K.E. Gubbins, "Theory of Molecular Fluids". Clarendon Press, Oxford (1984).

- 19.- K. Binder, Colloid Polym. Sci. 266, 871 (1988).
- 20.- J.P. Valleau y S.G. Whittington en "Statistical Mechanics. A Modern Theoretical Chemistry", Vol. 5. (Ed. B.J. Berne). Plenum Press, N.Y. (1977).
- 21.- M.P. Allen y D.J. Tildesley, "Computer Simulations of Liquids". Clarendon Press, Oxford (1987).
- 22.- G.G. Lowry (ed.), "Markov Chains and Monte Carlo Calculations in Polymer Science". Marcel Dekker, N.Y. (1970).
- 23.- N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller y E. Teller, J. Chem. Phys. 21, 1087 (1953).
- 24.- K. Binder en "Molecular Level Calculations of the Structures and Properties of Non-Crystalline Polymers". (Ed. J. Bicerano). Marcel Dekker, N.Y. (1989).
- 25.- H. Muller-Krumbhaar y K. Binder, J. Stat. Phys. 9, 1 (1973).
- 26.- A. Baumgärtner en "Applications of the Monte Carlo Method in Statistical Physics", (Ed. K. Binder). Springer, Berlin-Heidelberg-N.Y. (1984).
- 27.- H.J. Larson, "Introduction to Probability Theory and Statistical Inference", Wiley, N.Y. (1982).
- 28.- K. Kremer y K. Binder, Computer Phys. Rept. 7, 259 (1988).
- 29.- A. Baumgärtner, Ann. Rev. Phys. Chem. 35, 419 (1984).
- 30.- E.W. Montroll, J. Chem. Phys. 18, 734 (1950).
- 31.- G.W. King, Nat. Bur. Stand. Appl. Math. Ser. 12, (1951).
- 32.- F.T. Wall y F.T. Hioe, J. Chem. Phys. 74, 4410 (1970).
- 33.- P. Grassberger, Z. Phys. B48, 255 (1982).
- 34.- C. Domb y F.T. Hioe, J. Chem. Phys. 51, 1915 (1969).
- 35.- F.T. Wall, S. Windwer y P.J. Gans en "Methods in Computational Physics", Vol. 1. (Ed. B. Alder, S. Fernbach y M. Rotenberg). Academic Press, N.Y. (1963).

- 36.- M.L. Mansfield, J. Chem. Phys. 77, 1554 (1982).
- 37.- T. Pakula, Macromolecules 20, 679 (1987).
- 38.- P.H. Verdier y W.H. Stockmayer, J. Chem. Phys. 36, 227 (1962).
- 39.- P.H. Verdier, J. Chem. Phys. 45, 2122 (1966).
- 40.- P.H. Verdier, J. Chem. Phys. 52, 5512 (1970).
- 41.- P.H. Verdier, J. Chem. Phys. 59, 6119 (1973).
- 42.- P.E. Rouse, J. Chem. Phys. 21, 1272 (1953).
- 43.- H.J. Hilhorst y J.M. Deutch, J. Chem. Phys. 63, 5153 (1975).
- 44.- P.-C. de Gennes, Macromolecules 9, 587 (1976).
- 45.- H. Boots y J.M. Deutch, J. Chem. Phys. 67, 4608 (1977).
- 46.- K. Kremer, A. Baumgärtner y K. Binder, J. Phys. A: Math. Gen. 15, 2879 (1981).
- 47.- M. Lax y C. Brender, J. Chem. Phys. 67, 1785 (1977).
- 48.- A. Baumgärtner y K. Binder, J. Chem. Phys. 71, 2541 (1979).
- 49.- D.E. Kranbuehl y P.H. Verdier, J. Chem. Phys. 71, 2662 (1979).
- 50.- P.H. Verdier, J. Comp. Phys. 4, 204 (1969).
- 51.- N. Madras y A.E. Sokal, J. Stat. Phys. 47, 573 (1987).
- 52.- A.K. Kron, Polymer Sci. USSR, 7, 1361 (1965).
- 53.- F.T. Wall y F. Mandel, J. Chem. Phys. 63, 4592 (1975).
- 54.- A. Berretti y A.D. Sokal, J. Stat. Phys. 40, 483 (1985).
- 55.- N. Madras y A.D. Sokal, J. Stat. Phys. 50, 109 (1988).
- 56.- C. Williams, F. Brochard y H.L. Frisch, Ann. Rev. Phys. Chem. 32, 433 (1981).
- 57.- J.C. Le Guillou y J. Zinn Justin, J. Phys. Rev. Lett. 39, 95 (1977).
- 58.- J. des Cloizeaux, Phys. Rev. A, 10, 1665 (1974).
- 59.- M. Bishop y J.H.R. Clarke, J. Chem. Phys. 91, 3936 (1991).
- 60.- W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky y W.T. Vetterling, "Numerical Recipes". Cambridge Univ. Press, Cambridge (1986).
- 61.- M.A. Winnik en "Cyclic Polymers", (Ed. J.A. Semlyen). Elsevier, Londres, N.Y. (1986).

- 62.- J.L. Martin, M.S. Sykes y F.T. Hioe, J. Chem. Phys. 46, 3478 (1967).
- 63.- J. des Cloizeaux, J. Phys. (Paris), Colloq. C2, 135 (1978).
- 64.- W.J. Moore, "Physical Chemistry". Prentice-Hall inc. New Jersey (1972).
- 65.- J.G. Kirkwood y J. Riseman, J. Chem. Phys. 16, 565 (1948).
- 66.- C.W. Oseen, "Hydrodynamik". Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1927).
- 67.- J. García de la Torre y V.A. Bloomfield, Biopolymers 16, 1747 (1977).
- 68.- J. García de la Torre y V.A. Bloomfield, Biopolymers 17, 1605 (1978).
- 69.- J.G. Kirkwood, J. Polym. Sci. 12, 1 (1954).
- 70.- B.H. Zimm, Macromolecules 13, 592 (1980).
- 71.- J.J. Freire, J. Pla, R. Prats y J. García de la Torre, Macromolecules 17, 1815 (1984).
- 72.- A. Horta, "Macromoléculas". U.N.E.D., Madrid (1982).
- 73.- N. Nemoto, Y. Makita, Y. Tsunashima y M. Kurata, Macromolecules 17, 425 (1984).
- 74.- M. Bhatt y A.M. Jamieson, Macromolecules 21, 3015 (1988).
- 75.- S.S. Sorlie y R. Pecora, Macromolecules 23, 487 (1990).
- 76.- D. Caroline en "Developments in Polymer Characterisation". (Ed. J.V. Dawkins). Elsevier, Londres (1986).
- 77.- P. Debye, J. Phys. Coll. Chem. 51, 18 (1947).
- 78.- W. Burchard, M. Schmidt y W.H. Stockmayer, Macromolecules 13, 580 (1980).
- 79.- W. Burchard, Makromol. Chem., Macromol. Symp. 18, 1 (1988).
- 80.- A. Sariban y K. Binder, Colloid & Polymer Sci. 267, 469 (1989).
- 81.- B.H. Zimm, J. Chem. Phys. 16, 1099 (1948).
- 82.- D. McQuarrie, "Statistical Mechanics". Harper & Row, N.Y. (1976).
- 83.- B.H. Zimm, J. Chem. Phys. 24, 269 (1956).
- 84.- J.A. Escudero y J.J. Freire, Polymer J. 14, 277 (1982).

- 85.- P.H. Verdier, J. Chem. Phys. 59, 6119 (1966).
- 86.- J.J. Freire, Polymer 19, 1441 (1978).
- 87.- J.D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers". Wiley, N.Y. (1980).
- 88.- W.W. Graessley, Adv. Polym. Sci. 16, 1 (1974).
- 89.- P.-G. de Gennes, J. Chem. Phys. 55, 572 (1971).
- 90.- M. Doi y S.F. Edwards, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 74, 1789, 1802 y 1818 (1978).
- 91.- M.E. Baur y W.H. Stockmayer, J. Chem. Phys. 43, 4319 (1965).
- 92.- J.S. Higgins, L.K. Nicholson y J.B. Hayter, Polymer 22, 163 (1981).
- 93.- A. Baumgärtner, K. Kremer y K. Binder, Faraday Symp. Chem. Soc. 18, 37 (1983).
- 94.- M. Tirrell, Rubber Chem. Tech. 57, 523 (1984).
- 95.- H. Yu y M. Nagasawa en "Molecular Conformation and Dynamics of Macromolecules in Condensed Systems", (Studies in Polymer Science, Vol. 2). Elsevier, Amsterdam (1988).
- 96.- R.H. Colby, L.J. Fetters y W.W. Graessley, Macromolecules 20, 2226 (1987).
- 97.- J. Roovers, Macromolecules 21, 1517 (1988).
- 98.- R. Pecora, J. Chem. Phys. 43, 1562 (1965).
- 99.- R. Pecora, J. Chem. Phys. 49, 1032 (1968).
- 100.- A. Perico, P. Piaggio y C. Cuniberti, J. Chem. Phys. 62, 2690 (1975).
- 101.- D. Richter, J.B. Hayter, F. Mezei y B. Ewen, Phys. Rev. Lett. 41, 1484 (1978).
- 102.- D.W. Schaefer y C.C. Han en "Dynamic Light Scattering", (Ed. R. Pecora). Plenum Press, N.Y. (1985).
- 103.- W. Brown, Macromolecules 17, 66 (1984).
- 104.- A. Baumgärtner y K. Binder, J. Chem. Phys. 75, 2994 (1981).
- 105.- K. Kremer, Macromolecules 16, 1632 (1983).

- 106.- F.L. McCrackin, J. Chem. Phys. 47, 1960 (1967).
- 107.- M.T. Gurler, C.C. Crabb, D.M. Dahlin y J. Kovac, Macromolecules 16, 398 (1983).
- 108.- J. Naghizadeh y J. Kovac, Phys. Rev. B 34, 1984 (1986).
- 109.- J.P. Downey y J. Kovac, Macromolecules 23, 3013 (1990).
- 110.- R.J. Glauber, J. Math. Phys. 4, 294 (1963).
- 111.- A. Kolinski, J. Skolnick y R. Yaris, J. Chem. Phys. 84, 1922 (1986).
- 112.- A. Kolinski, J. Skolnick y R. Yaris, J. Chem. Phys. 86, 7164 (1987).
- 113.- J.G. Curro, J. Chem. Phys. 61, 1203 (1974).
- 114.- A. Kolinski, J. Skolnick y R. Yaris, J. Chem. Phys. 85, 3585 (1986).
- 115.- M. Bishop y S. Frinks, J. Chem. Phys. 87, 3675 (1987).
- 116.- P.R. Bevington, "Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences". McGraw-Hill Book Co., N.Y. (1969).
- 117.- Comunicación privada de M. Bishop.
- 118.- F.T. Wall, S. Windwer y P.J. Gans, J. Chem. Phys. 38, 2220 (1963).
- 119.- S.W. Provencher, Makromol. Chem. 180, 201 (1979).
- 120.- S.W. Provencher, Comput. Phys. Commun. 27, 213 (1982).
- 121.- S.W. Provencher, J. Chem. Phys. 64, 2772 (1976).
- 122.- S.W. Provencher, Biophys. J. 16, 27 (1976).
- 123.- D.W. Marquardt, J. Soc. Industr. Appl. Math. 11, 431 (1963).
- 124.- R.W. Richards, A. Maconnachie y G. Allen, Polymer 19, 266 (1978).
- 125.- H. Meirovitch y H.A. Lim, J. Chem. Phys. 92, 5144 (1990).
- 126.- K.F. Freed, "Renormalization Group Theory of Macromolecules", Wiley, N.Y. (1987).
- 127.- A. Rey, J.J. Freire y J. García de la Torre, Enviado a Polymer (1991).
- 128.- A. Rey, J.J. Freire y J. García de la Torre, Macromolecules (En prensa, 1991).
- 129.- S.-Q. Wang, J.F. Douglas y K.F. Freed, Macromolecules 18, 2464 (1985).

- 130.- J. Rotne y S. Prager, J. Chem. Phys. 50, 4381 (1969).
- 131.- M. Fixman, J. Chem. Phys. 78, 1588 (1983).
- 132.- M. Fixman, J. Chem. Phys. 84, 4080 (1986).
- 133.- A.J. Hyde en "Light Scattering from Polymer Solutions", (Ed. M.B. Huglin). Academic Press, Londres, N.Y. (1972).
- 134.- K. Binder, Colloid & Polymer Sci. 265, 273 (1987).
- 135.- C. Qian, S.J. Mumbi y B.E. Eichinger, Macromolecules 24, 1655 (1991).
- 136.- R.M. Briber y B.J. Bauer, Macromolecules 24, 1899 (1991).
- 137.- L.S. Ornstein y F. Zernike, Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch. 17, 793 (1914).
- 138.- G. Chiu y L. Mandelkern, Macromolecules 23, 5356 (1990).
- 139.- R. Koningsveld y L.A. Kleintjens, Macromolecules 4, 637 (1971).
- 140.- K.S. Siow, G. Delmas y D. Patterson, Macromolecules 5, 29 (1972).
- 141.- I.C. Sánchez, J. Appl. Phys. 58, 2871 (1985).
- 142.- J.C. Le Guillou y J. Zinn Justin, Phys. Rev. B 21, 3976 (1980).
- 143.- T. Dobashi, M. Nakata y M. Kaneko, J. Chem. Phys. 72, 6685 (1980).
- 144.- T. Dobashi, M. Nakata y M. Kaneko, J. Chem. Phys. 72, 6692 (1980).
- 145.- T. Dobashi, M. Nakata y M. Kaneko, J. Chem. Phys. 80, 948 (1984).
- 146.- K. Shinozaki, T. van Tan, Y. Saito y T. Nose, Polymer 23, 728 (1982).
- 147.- W.W. Graessley, Adv. Polym. Sci. 47, 67 (1982).
- 148.- P.-G. de Gennes y L. Leger, Ann. Rev. Phys. Chem. 33, 49 (1982).
- 149.- D. Richter, A. Baumgärtner, K. Binder, B. Ewen y J.B. Hayter, Phys. Rev. Lett. 47, 2994 (1981).
- 150.- J.S. Higgins y J.E. Roots, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. 81, 757 (1985).
- 151.- C.C. Crabb, D.F. Hoffman, M. Dial y J. Kovac, Macromolecules 21, 2230 (1988).
- 152.- D.E. Kranbuehl y P.H. Verdier, Macromolecules 17, 749 (1984).
- 153.- J. Skolnick en "Reactive and Flexible Molecules in Liquids", (Ed. Th. Dorfmueller). Klumer Acad. Pub. (1990).

- 154.- C. Stokely, C.C. Crabb y J. Kovac, *Macromolecules* 19, 860 (1986).
- 155.- M. Dial, K.S. Crabb, C.C. Crabb y J. Kovac, *Macromolecules* 18, 2215 (1985).
- 156.- W. Brown y R.M. Johnsen, *Macromolecules* 18, 379 (1985).
- 157.- W. Brown y P. Stepanek, *Macromolecules* 21, 1791 (1988).
- 158.- I. Carmesin y K. Kremer en "Polymer Motion in Dense Systems", (Ed. D. Richter y T. Springer). *Springer Proceedings in Physics*, 29. Springer, Berlin, Heidelberg, N.Y. (1988).
- 159.- P.J. Flory, *Proc. R. Soc. London* A234, 60 (1956).
- 160.- P.J. Flory, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 79, 4510 (1982).
- 161.- A. Baumgärtner y D.Y. Yoon, *J. Chem. Phys.* 79, 521 (1983).
- 162.- P.-G. de Gennes, "The Physics of Liquids Crystals". Clarendon Press, Oxford (1974).
- 163.- H.-P. Wittmann y K. Kremer, *Comp. Phys. Comm.* 61, 309 (1990).
- 164.- H.-P. Wittmann, K. Kremer y K. Binder, "Basic Features of the Glassy State". (Ed. J. Colmenero y A. Alegría). *Proceedings of the Second International Workshop on Non-Crystalline Solids*, San Sebastian (1990).
- 165.- P.J. Flory, "Statistical Mechanics of Chain Molecules". Interscience, N.Y. (1969).
- 166.- T.H. Berlin y M. Kac, *Phys. Rev.* 86, 821 (1952).
- 167.- H. Perfect y L. Mirsky, *Monatsh. Math.* 69, 35 (1965).
- 168.- I. Carmesin y K. Kremer, *J. Phys. France* 51, 915 (1990).